ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND VI.

Mit sieben Tafeln.

Leipzig, 1908.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des VI. Bandes.

(Januar—Dezember 1908.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 1.

Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens.

Von W. Lohmann.

Mit 3 Tafeln.

(Nach der Inaugural-Dissertation, Halle a. S. 1907.)

Den Untersuchungen über das Zeemanphänomen wurde erneutes Interesse entgegengebracht, seit Runge und Paschen[1]) auf die eigenartigen Zerlegungen der Serienlinien hingewiesen haben und für diesen Teil der mannigfaltigen Erscheinungen übersichtliche Beziehungen fanden. Die von bisherigen Beobachtern angestellten mehr qualitativen Untersuchungen wurden in eingehendster Weise nach der quantitativen Seite hin ausgedehnt, wobei folgende Ergebnisse gewonnen wurden.

Die einfachsten von Zeeman gefundenen Typen der Zerlegung einer Spektrallinie im Magnetfelde, die Trennung in ein Triplet bei Beobachtung senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien, in ein Dublet parallel den Kraftlinien, treten bei den isolierten Linien eines Spektrums auf. Abweichungen von dieser Tatsache weisen zunächst auf eine Nachprüfung der Serienaufstellung hin.

Die Serienlinien liefern in der Regel einen komplizierteren Zerfall. Jede einzelne Komponente der Triplets oder Dublets kann sich bei steigender Feldstärke weiter in 2, 3 oder mehr Linien trennen. Die Linien derselben Serie zerfallen in gleicher Weise. Die Anzahl der Komponenten stimmt überein und die Abstände derselben in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt sind gleich. Analoge Serien verwandter Elemente liefern entsprechenden Zerfall und gleiche Trennung der Komponenten.

Die Trennung der Komponenten ist proportional der Stärke des Magnetfeldes.

Von den ursprünglichen Ansichten Zeemans bleibt also bestehen, daß gewöhnlich senkrecht zu den Kraftlinien die Trennung einer Spektrallinie in drei linear polarisierte Gruppen von Kompo-

nenten, parallel zu den Kraftlinien in zwei zirkular polarisierte Gruppen stattfindet.

Allerdings trennen sich durchaus nicht alle, wohl aber die meisten Spektrallinien in dieser Weise.

Außer den normalen Erscheinungen sind von Becquerel und Deslandres[2]) einige neue Typen beobachtet, die Typen mit sogen. inverser Polarisation, die sich dieser Einteilung der Trennungen nicht ohne Zwang fügen, ebensowenig wie das Cornusche Quartet der Natriumlinie D_1 und einige andere Trennungen in 5, 7 und 8 Komponenten, wie sie von Becquerel und Deslandres,[2]) Runge und Paschen und Purvis[3]) gefunden sind.

Die geringen Verschiebungen der Komponenten stellen hohe Anforderungen an die auflösende Kraft der optischen Apparate.

Das Rowlandgitter, von Zeeman selbst und der Mehrzahl seiner Nachfolger benutzt, erlaubt auf einer photographischen Aufnahme die Erscheinungen für eine ganze Reihe von Linien unter identischen Umständen festzuhalten. Apparate stärkerer Dispersion gestatten die Untersuchungen in schwächeren Magnetfeldern zu beginnen und feinere Einzelheiten zu erkennen.

Unter diesen Apparaten nimmt das Stufengitter wegen seiner Lichtstärke und der direkten Wiedergabe des Zerfalls eine hervorragende Stelle ein. Trotzdem ist mit diesem Appärat wohl infolge der auftretenden Schwierigkeiten nur in beschränktem Maße gearbeitet.

Auf die freundliche Anregung und mit gütiger Unterstützung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn unternahm ich es, mit dem Stufengitter des hiesigen Physikalischen Instituts Untersuchungen über das Zeemanphänomen anzustellen.

Das Stufengitter.

Das benutzte Stufengitter ist von A. Hilger in London angefertigt. Es besteht aus 32 je 1 cm dicken Glasplatten (gleichwertig mit 33 Stufen). Die Breite der Stufen ist 1 mm.

Nähere Angaben über die Berechnung der Konstanten des Apparates hat bereits Janicki[4]) gemacht. Ich habe davon abweichend lediglich die Hartmannsche Dispersionsformel

$$\mu - \mu_0 = \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^\alpha}$$

für $\alpha = 1$, $\mu_0 = 1{,}5470$, $c = 108{,}274$ und $\lambda_0 = 1970{,}0$ benutzt, um die Werte von μ und $\frac{d\mu}{d\lambda}$ zu berechnen.

Die Arbeit von Janicki liefert den Nachweis, daß das theoretisch geforderte Auflösungsvermögen des Apparats praktisch tatsächlich erreicht wurde. Zugleich erweist sich die Güte des Apparats, wenn man die Ergebnisse jener Untersuchungen mit den Resultaten von Gehrcke und Baeyer[5]) vergleicht, welche analoge Untersuchungen mit dem stärker auflösenden Plattenspektroskop ausführten.

Einige allgemeinere Bemerkungen über die Anwendung des Stufengitters für die Untersuchung des Zeemanphänomens werden am Platze sein.

Je nach der Lage, die man dem Stufengitter erteilt, ist der Anblick der Erscheinungen ein verschiedener.

Um sich über den qualitativen Zerfall einer Linie im Magnetfelde zu orientieren, beobachtet man am besten in der Stellung, in welcher *eine* helle Linie in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbar ist, begleitet von lichtschwächeren Nebenordnungen. Zur quantitativen Bestimmung der Trennungen ist es vorteilhaft, die Linie in *zwei* gleich hellen Ordnungen zu photographieren, um zugleich den Abstand der Ordnungen zu erhalten. Liegen andererseits sehr feine, lichtschwache Trennungen vor, und werden diese so groß, daß die Komponenten zu weit vom Hauptmaximum entfernt, d. h. zu lichtschwach werden, so dienen die Zwischenstellungen zwischen den obigen beiden Hauptlagen dazu, die feineren Aufspaltungen an den Ort des Hauptmaximums der Lichtintensität zu bringen. Man hat dadurch die Möglichkeit, bei zweifelhaften Trennungen ein bestimmteres Urteil fällen zu können.

Für die quantitativen Messungen ist es nicht ratsam, die Minimumstellung des Stufengitters zu benutzen. Ist z. B. bei gerader Durchsicht eine helle Linie sichtbar, so ist der Abstand der Ordnungen nach der einen Seite hin kleiner als nach der andern. Es ist (Fig. 1) $AB < AC$, falls A die Hauptordnung der Linie ist, B und C die Nebenordnungen bedeuten. Bei der Trennung im Magnetfelde würden die Abstände der seitlichen Komponenten von der Mittellinie (im Falle eines Triplets) ungleich werden. Entfernt man sich dagegen von der Minimumstellung des Stufengitters, so wird der Unterschied zwischen den Abständen zweier benachbarter Ordnungen geringer. Es ist daher empfehlenswert, bei genügender Lichtstärke mit der ersten oder zweiten Ordnung vom Minimum der Einstellung aus gerechnet, zu operieren. Muß bei lichtschwachen Linien die Minimumstellung wegen der Lichtintensität genommen

werden, dann ist das Mittel aus beiden Trennungen zu bilden und als Resultat zu verwerten.

Obige Unannehmlichkeit bringt es mit sich, daß Dissymmetrien der Linien in Beziehung auf die Lage der Komponenten, wie sie Voigt[6]) nach seiner Theorie vorausgesagt und Zeeman[7]) bestätigt hat, von vornherein nicht zu beurteilen sind. Da sich mit einer geringen Verstellung des Stufengitters gleichfalls die Intensität der Linien ändert, so ist auch die Dissymmetrie in bezug auf die Intensität der Komponenten nicht zu beobachten.

Eine außerordentliche Schwäche des Stufengitters liegt in dem geringen Abstande zweier benachbarter Ordnungen, eine Schwäche, die überdies im Sinne der kleineren Wellenlängen zunimmt und die Verwendbarkeit des Stufengitters im blauen und violetten Teil des Spektrums stark herabsetzt.

Bei noch nicht allzustarken Magnetfeldern überlagern sich bereits je nach der geringeren oder größeren Stärke der Trennungen die Komponenten benachbarter Ordnungen. Bei langsam sich trennenden Linien wird die Beurteilung der Zerlegung dadurch etwas erschwert, jedoch nicht unmöglich gemacht. Die Zerlegung der parallelschwingenden Gruppe von Komponenten kann stets erhalten werden. Nach Auslöschen dieser Gruppe vermittelst eines Polarisationsapparates kann die Trennung der seitlichen Komponenten durch Steigerung der Feldstärke soweit getrieben werden, daß die Komponenten der Nebenordnungen sich überkreuzen, womit sehr oft die Schwierigkeit zur Beobachtung der endgültigen Zerlegung überwunden ist.

Störend wirkt diese Schwäche für quantitative Messungen, da bei komplizierten Trennungen die Aufnahme der Linien nur bei bestimmten Feldstärken möglich ist, welche sich aus dem Betrag des Zerfalls und dem Abstande der Ordnungen ergeben. Die Neonlinien $\lambda = 5882{,}04$, $\lambda = 5944{,}91$ und $\lambda = 6030{,}20$ waren z. B. aus diesem Grunde sehr schwer photographisch aufzunehmen.

Die große Nähe der Ordnungen erfordert eine große Schärfe und Homogenität der zu untersuchenden Linien. Die Breite einer Linie darf von vornherein nicht an den Abstand der Ordnungen heranreichen, da andernfalls nur eine diffuse Helligkeit im Stufengitter auftreten würde.

Weiterhin liegt in der Untersuchung des Zeemanphänomens schon selbst die Forderung, auf Homogenität der Strahlung die Aufmerksamkeit zu lenken. Es würde nicht möglich gewesen sein,

die komplizierten Trennungen, welche sich für eine Anzahl von Neonlinien ergeben haben, zu erhalten, falls die untersuchten Spektrallinien die Spur einer Unschärfe gezeigt hätten.

Die Breite der Spektrallinien hängt von den Bedingungen ab, unter denen die Substanzen zum Leuchten gebracht werden. Erreicht bei Metallen die Dampfdichte hohe Werte, so verbreitern sich die Linien zu einem diffusen Bande; bei geringer Dichte ist die Breite gering. Flammen- und Bogenspektra eignen sich daher nicht zur Untersuchung. Der Induktionsfunke zwischen Metallelektroden liefert bei Parallelschaltung von genügender Kapazität und Einschaltung von geeigneter Selbstinduktion die Linien kaum ausreichend scharf. Der Zerfall der leicht zu trennenden grünen Kadmiumlinie ($\lambda = 5086$) in ein Nonet, der der blauen ($\lambda = 4800$) in ein Sextet konnte von mir gerade noch beobachtet werden.

Die günstigsten Bedingungen, um die individuellen Feinheiten einer Linie zu erhalten, ergeben sich beim Leuchten der Substanz unter geringem Druck. Verdünnte Gase in Geißlerröhren ebenso wie die von Michelson eingeführten Vakuumröhren leicht verdampfbarer Metalle erweisen sich für spektroskopische Untersuchungen, bei denen es auf die Feinheit der Struktur oder geringe Änderungen der Wellenlänge ankommt, als sehr geeignet. Für die Untersuchung schwer verdampfbarer Metalle kommt der Vakuumunterbrecher von Michelson[8]) in Frage.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Hauptlinien von Natrium, Quecksilber, Helium, Neon und Krypton bezüglich ihres Verhaltens in einem starken Magnetfelde. Außer einer Anwendung Hamyscher Röhren mit Außenelektroden für die Erzeugung homogenen Natriumlichtes wurden nur Geißlerröhren für die Untersuchungen benutzt.

Sämtliche untersuchten Linien wurden photographisch aufgenommen. Die Aufnahmen wurden außer bei den Natriumlinien zu quantitativen Messungen verwertet. Die Okularbeobachtungen, welche für die Natrium- und Heliumlinien angestellt wurden, sind mit Hilfe einer $^1/_{10}$ mm Skala ausgeführt, die im Okular des Apparats angebracht war.

Die photographischen Aufnahmen bereiteten große Schwierigkeiten. Die nicht übermäßige Intensität der Lichtquellen und die geringe photochemische Wirksamkeit der sichtbaren Strahlen erforderten häufig $1-2\,^1/_2$ stündige Expositionen. Unter den schwierigen Umständen des Zeemanphänomens jede Linie einzeln auf-

zunehmen und die komplizierten Trennungen in 9, 12 und 15 Komponenten klar und scharf zu erhalten, erforderte viel Übung und Geduld. Um von zufälligen Störungen möglichst frei zu werden, wurden die Aufnahmen zum größten Teil nachts gemacht.

Für die quantitativen Messungen dienten die Aufnahmen der Linien in *zwei* Ordnungen. Die beigegebenen Photogramme stellen die Trennungen der Linien in *einer* Ordnung dar, um die Erscheinungen einfach und übersichtlich wiederzugeben. Die Erläuterung der Reproduktionen sei einem besonderen Abschnitt vorbehalten.

Die Ausmessung der Platten geschah vermittelst eines schwach vergrößernden Mikroskops auf der Teilmaschine Beobachtungsfehler suchte ich durch zahlreiche Ablesungen möglichst herabzusetzen.

Magnet.

Zur Erzeugung der Magnetfelder diente der Halbringelektromagnet nach H. Dubois in der Ausführung von Hartmann und Braun-Frankfurt a. M.[9])

Konische Polschuhe (halber Öffnungswinkel 63° 30′) nebst Vorsatzstücken, welche den Durchmesser der Kegelstutzflächen bis auf 6 mm verringern, dienten zu den Untersuchungen senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien. Die Untersuchungen wurden bei einem ungeänderten Polabstand von 5,6 mm durchgeführt. Für die Beobachtungen parallel zu den Kraftlinien wurde das Vorsatzstück des einen Polschuhes entfernt, so daß die Durchbohrung des Poles eine Verwendung in diesem Sinne gestattete (Polabstand 10,0 mm). Die Inhomogenität des Magnetfeldes im letzteren Falle erklärt Abweichungen der Ergebnisse in den beiden Richtungen des Effektes. Eine Sammellinse entwarf auf dem Spalt des Objektivs ein scharfes Bild von dem in Frage kommenden Teils der leuchtenden Kapillare, welche durch Bekleidung der Polschuhe mit Asbest vor dem Zerspringen gesichert wurde.

Magnetfeldbestimmungen.

Zur Bestimmung der Magnetfelder wurde die Induktionsmethode unter Berücksichtigung des Reduktionsfaktors des Galvanometers in der bekannten Weise [10]) verwendet. Die Windungsfläche der Spule wurde durch geometrische Ausmessung und magnetische Fernwirkung bestimmt. Näheres findet sich in der Dissertation.

Die Hauptresultate der Bestimmungen seien kurz zusammengestellt.

I. Polabstand 5,6 mm.
Zwei gleiche abgestumpfte Spitzpole.

i	H (Gauß)	Mittel aus drei Beobachtungsreihen
1,0	4275	(± 18)
1,5	6425	(± 38)
2,0	8560	(± 15)
2,5	10625	(± 07)
3,0	12630	(± 58)
4,0	16400	(± 37)
5,0	18477	(± 14)

II. Polabstand 10,0 mm.
Art der Pole:
Ein durchbohrter Pol.

i	H (Gauß)	Mittel aus zwei Reihen
1,0	2600	(± 02)
2,0	5200	(± 38)
3,0	7900	(± 33)
4,0	10620	(± 56)
5,0	13400	(± 48)

Die starke auflösende Kraft des Stufengitters gestattet bereits in Feldstärken von 8—15000 Gauß den endgültigen Zerfall der Mehrzahl der Spektrallinien zu erhalten. Bei einigen sich langsam trennenden Spektrallinien mußte bis 20000 Gauß gegangen werden.

Polarisationsapparate.

Zum Nachweis des Polarisationszustandes und zur Auslöschung eines Teiles der Komponenten bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien diente ein Nikolprisma. Bei den Beobachtungen parallel den Kraftlinien wurden die zirkular polarisierten Strahlen vermittelst eines $^1/_4\,\lambda$ Glimmerblättchens in linear polarisierte verwandelt und dann der Polarisationszustand mit dem Nikol bestimmt.

Hauptuntersuchungen.

Die Natriumlinien.

Die Untersuchung der Natriumlinien im Stufengitter bietet einige Schwierigkeiten. Infolge der starken Verbreiterung, Unschärfe und Selbstumkehr der Linien eignen sie sich recht schlecht zur Beobachtung des Zeemanphänomens.

Die Zerlegung der Linien im Magnetfelde ist längst bekannt. Ich habe dieselben nochmals einer Untersuchung unterworfen, da Michelson [11]) den endgültigen Zerfall mit dem Stufengitter nicht erhalten hat, und es außerdem wertvoll ist, zu sehen, ob

in höheren Magnetfeldern nicht doch noch weitere Zerlegungen auftreten.

Es kommt vor allem auf die Herstellung einer günstigen Lichtquelle an. Nach vielfachen Vorversuchen erwies sich die elektrolytische Einführung von Natrium [12]) in Vakuumröhren als geeignet. Durch diese Methode gelingt es geringe Mengen von Natrium einzuführen, um durch niederen Dampfdruck eine Selbstumkehr zu vermeiden. Die Hinzufügung eines leicht verdampfbaren Metalls wie Cadmium trug zur längeren Verwendbarbeit des Natriumlichtes bei.

Die Na-Cd-Röhren hatten Außenelektroden nach Hamy. (Näheres s. Diss. S. 22—24. Unfertige und fertige Röhre Fig. 2 und 3.)

Diese Methode gestattete allerdings nur das Zeemanphänomen bis zu 6000 Gauß zu verfolgen, da dann die Röhren versagten. Auch hätte bei quantitativen Messungen der elektrische Ofen gestört, mit welchem die Röhren bis zur Verdampfung der Metalle erhitzt werden mußten.

Für die Untersuchung in höheren Feldern wurde eine Art der Lichterzeugung benutzt, welche sich gelegentlich der Untersuchung von H, Hg und He-Geißlerröhren im Magnetfelde ergab.

In stärkeren Feldern erstrahlte plötzlich der Teil der Kapillare zwischen den Spitzen der Magnetpole in leuchtendem Gelb. Die Natriumlinien erschienen im Stufengitter. Der Stromfaden wird durch das Magnetfeld an die Röhrenwand gedrängt und infolge der Wirkung des Induktionsfunkens und der hohen Temperatur, welche die Entladungen im Innern der Kapillare erzeugen, löst sich Natrium aus dem Glase. Bei Ausschaltung des Magnetfeldes verschwinden die Natriumlinien vollkommen. In schwächeren Feldern lassen sie stark nach und sind zu Beobachtungen ungeeignet.[13])

Spektroskopisches Verhalten: Die Natriumlinien sind im Stufengitter gleichzeitig zu sehen, können aber auch einzeln erhalten werden. Die verwendeten Lichtquellen gaben die Linien in ausgezeichneter Feinheit und Schärfe. Bei der ersten Methode tritt bei der Temperatur von etwa 270^0 eine Selbstumkehr der Natriumlinien ein, während bei gesteigerter Temperatur die Entstehung von Kadmiumdampf die Selbstumkehr zurückdrängt und schließlich verhindert.

Die Stärke der Selbstumkehr von D_1 verhält sich zu der von D_2 wie 2 : 3, d. h. D_2 kehrt sich leichter um als D_1. Die einfache Struktur der Natriumlinien wurde bestätigt.

Bei der zweiten Methode tritt eine Selbstumkehr nicht ein.

Die Natriumlinien im Magnetfeld. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Rowlandgitters liefert bei der *Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien* die Trennung von D_1 ein Quartet, von D_2 ein Sextet. Mit Anwendung eines Nikols kann die Zerlegung für D_1 bereits bei 1500 Gauß, für D_2 bei 4000 Gauß erhalten werden. Hierdurch bestätigt sich die Verwendbarkeit des Stufengitters für derartig feine Untersuchungen.

Die zweite Methode erlaubt die Entscheidung, daß der Zerfall auch in höheren Feldern bis zu 20000 Gauß erhalten bleibt Weitere Zerlegungen finden also nicht statt.

Von großem Interesse ist es, das Zeemanphänomen der umgekehrten Natriumlinien zu beobachten. Es stellte sich heraus, daß jede Komponente der Selbstumkehr sich wie die Hauptlinie verhielt. Man erhält für jede Natriumlinie zwei vollkommen der Hauptlinie entsprechende Bilder, welche um den Betrag der Selbstumkehr verschoben sind. Es konnte für D_2 bereits eine solche Doppelzerlegung erhalten werden, während D_1 infolge der geringeren Selbstumkehr noch das ursprüngliche Quartet, die Komponenten nur etwas verbreitert, zeigte.

Die quantitative Zerlegung der Linien ist nach zahlreichen Okularbeobachtungen im Mittel:

D_1.

$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$		I
∥ Schwingungen	⊥ Schwingungen	∥ Schwingungen	⊥ Schwingungen	
	+ 2,05		− 5,89	1
+ 1,02		− 2,92		2
− 1,02		+ 2,92		2
	− 2,05		+ 5,89	1

Siehe Fig. 5 u. 6, Taf. I.
Photograph. Reprodukt. 1 u. 2, Taf. III.

D_2.

$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$		I
∥ Schwingungen	⊥ Schwingungen	∥ Schwingungen	⊥ Schwingungen	
	+ 2,56		− 7,35	1
	+ 1,54		− 4,43	2
+ 0,51		− 1,46		2
− 0,51		+ 1,46		2
	− 1,54		+ 4,43	2
	− 2,56		+ 7,35	1

$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$ ist die Trennung in der Skala der Schwingungszahlen gegeben dividiert durch die Feldstärke. (λ in Zentimeter ausgedrückt).

I gibt die relative Intensität der Komponenten an.

Beobachtung parallel den Kraftlinien: Es ergaben sich die Trennungen, wie sie nach der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien zu erwarten waren. Die parallelen Schwingungen fallen fort.

Am gleichen Orte der senkrechten Schwingungen treten hier zirkular polarisierte auf.

Die Trennungen sind:

D_1.	
$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$
+ 2,02	− 5,77
− 2,02	+ 5,77

D_2.		
$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$	I
+ 2,53	− 7,21	1
+ 1,51	− 4,33	2
− 1,51	+ 4,33	2
− 2,53	+ 7,21	1

Die geringen Differenzen der Ergebnisse in beiden Beobachtungsrichtungen sind wahrscheinlich auf Inhomogenität des Magnetfeldes zurückzuführen.

Von früheren Untersuchungen kommen die photographischen Messungen von Runge und Paschen [1]) senkrecht zu den Kraftlinien in Betracht. Dieselben sind, wenn man die Feldstärke bei Runge und Paschen zu 31000 Gauß annimmt:

D_1. $-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$	
‖ Schwingungen	⊥ Schwingungen
	− 6,00
− 2,97	
+ 3,02	
	+ 5,95

D_2. $-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$	
‖ Schwingungen	⊥ Schwingungen
	− 7,18
	− 4,53
− 1,48	
+ 1,48	
	+ 4,32
	+ 7,39

Die Quecksilberlinien.

Die Quecksilberlinien sind im Magnetfelde sehr häufig untersucht, in ausgedehntestem Maße von Runge und Paschen.[1]) Für die vorliegende Arbeit haben sie zunächst nur das Interesse, die von mir erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten der obigen Beobachter zu vergleichen.

Als Lichtquelle diente eine Geißlerröhre mit Quecksilberelektroden, wie sie von Runge und Paschen verwendet wurde. (Fig. 4.)

Die grüne Linie $\lambda = 5461$ liefert das bekannte Nonet, die blaue $\lambda = 4359$ das Sextet der zweiten Tripletnebenserie im Quecksilberspektrum. Beide Linien sind photographisch aufgenommen und reproduziert (siehe Tafel III, Reprod. 3 und 4). (Fig. 7 und 8.) Nach den Untersuchungen von Janicki sind die Linien von sehr komplexer Struktur. Gehrcke und v. Baeyer, der letztere auch allein, haben mit dem stärker auflösenden Plattenspektroskop (Methode der gekreuzten Platten) festgestellt, daß die stärkeren dieser Trabanten selbst noch zusammengesetzt sind. Die Trabanten und damit auch ihre Trennungen im Magnetfeld treten im Stufengitter zum Teil in solcher Stärke auf, daß sie die Messungen der Hauptlinien beträchtlich stören und zu falschen Ergebnissen verleiten würden. Die Aufnahmen wurden daher nicht weiter ausgemessen.

Die grüne Linie $\lambda = 5461$ ist im Stufengitter bereits von zwei anderen Seiten untersucht worden.

Blythwood und Marchant[14]) übersehen die äußersten schwächsten Komponenten der senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Gruppen und erhalten demnach den Zerfall siebenfach. Die Verfasser finden aber sonst die Trennung richtig und stellen bereits vor Runge und Paschen die Beziehung zwischen der grünen und blauen Linie auf.

Gray und Stewart, in Verbindung mit Houstoun und Mc. Quistan[15]) erhalten als Trennung 8 Komponenten, statt des parallel den Kraftlinien schwingenden Mitteltriplets nur ein Dublet, obwohl den Beobachtern die Untersuchungen von Runge und Paschen bekannt waren. Das Versehen ist nicht leicht zu erklären und vor allem ist bei der Trennung, die sie als Triplet angeben, nicht zu erkennen, welchen Komponenten, die bekanntlich verschiedene Intensität haben, dieselbe zugeordnet sein soll.

Die Störungen durch Trabanten, wie sie bei $\lambda = 5461$ und $\lambda = 4359$ vorliegen, treten bei den beiden gelben Linien nicht ganz so stark hervor; immerhin sind sie aber auch hier noch von Einfluß. Die Wellenlängen sind auch infolge geringer Lichtstärke der zur Verfügung stehenden Lichtquelle nur sehr schwer aufzunehmen, so daß kleinere Abweichungen der Messungen auftreten können.

$\lambda = 5790{,}49$ trennt sich in ein Triplet, welches auch bei 20000 Gauß noch bestehen bleibt, also zunächst als tatsächliches Triplet anzusehen ist.

Die Trennungen der seitlichen Komponenten sind

H (Gauß)	$\delta\lambda$ in A.E.	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$
5360	0,176	3,30	9,84
7780	0,251	3,22	9,61
14170	0,462	3,27	9,74

Der Zerfall $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$ im Vergleich mit den Ergebnissen von Runge und Paschen, und Blythwood und Marchant zusammengestellt, wobei als Feldstärke für die Messungen von Runge und Paschen 23850 Gauß nach Färber[16]) genommen ist, ergibt:

$$\lambda = 5790 \qquad - \frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{15}.$$

Blythwood und Marchant	Runge und Paschen	Verfasser
− 4,57	− 4,61	− 4,86
0	0	0
+ 4,57	+ 4,99	+ 4,86

Auch $\lambda = 5769,45$ liefert in schwächeren Feldern die Trennung in ein ziemlich klares Triplet. Hier ergaben sich folgende Trennungen:

H	$\delta\lambda$ in A.E.	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$
7880	0,275	3,49	10,41
10050	0,352	3,50	10,44
11800	0,414	3,51	10,47

$$\lambda = 5769 \qquad - \frac{\lambda\delta}{\lambda^2 H}\cdot 10^{15}.$$

Blythwood und Marchant	Runge und Paschen	Verfasser
− 5,00	− 5,20	− 5,22
0	0	0
+ 5,00	+ 5,24	+ 5,22

Bisher ist als Trennung dieser Linie stets nur das Triplet erhalten. Die Untersuchung im Stufengitter erwies, daß hiermit der letzte Zerfall noch nicht vorliegt. Bereits in Feldern von 15000 Gauß an verbreitern sich die einzelnen Tripletkomponenten ein wenig, bis sich dieselben bei etwa 20000 Gauß weiter zu einem Nonet lösen. Es ist stark hervorzuheben, daß diese feinere Trennung in 9 Komponenten gegenüber der Triplettrennung außerordentlich gering ist; dieselbe

erfolgt erst dann, wenn sich die Nebenordnungen bereits überkreuzt haben, also in der Mitte des Gesichtsfeldes neben der parallel schwingenden Gruppe der ursprünglichen Linie die seitlichen Komponenten der Nachbarordnungen zu sehen sind. Die Trennung macht dann den Eindruck eines normalen Nonets. Darunter verstehe ich ein Nonet mit solcher Intensitätsverteilung, daß die stärkeren der senkrecht schwingenden Komponenten der ursprünglichen Linie am nächsten liegen. Bei diesem Nonet findet also das Umgekehrte statt. Damit tritt zum ersten Male der Typus des Nonets mit inverser Intensität in die Erscheinung, welcher vor allem einer Anzahl von Linien des Neonspektrums eigentümlich ist.

Mehrfache Versuche, das Nonet der gelben Linie $\lambda = 5769$ zu photographieren, scheiterten wegen der außerordentlich hohen Feldstärke und der Lichtschwäche der Linie.

Runge und Paschen, welche den Zerfall von $\lambda = 5769$ in ein Nonet nicht mehr erhalten haben, fiel doch bereits eine Abweichung der Trennungen der beiden gelben Linien von der sonst herrschenden Gesetzmäßigkeit der isolierten Linien des Quecksilberspektrums auf, die über die Beobachtungsfehler hinausgeht.

Überlegungen von besonderer Wichtigkeit knüpfen sich an diese neue Erscheinung. Gerade dieser Fall zeigt, daß selbst in äußerst hohen Feldern sehr wohl weitere Trennungen einer Linie erfolgen können. Die Ergebnisse des Rowlandgitter würden daher in zweifelhaften Fällen, vor allem bei ungeeigneten diffusen Lichtquellen, noch nicht die endgültige Zerlegung liefern, eine bemerkenswerte Tatsache, die wahrscheinlich noch viele früheren Ergebnisse modifizieren wird. Weiterhin gehört aber die Linie nach der Serieneinteilung von Runge und Paschen zu den isolierten Linien des Quecksilberspektrums. Nach der gewöhnlichen Annahme muß ein normales Verhalten, d. h. Trennung in ein Triplet, erwartet werden. Das obige Ergebnis steht dieser Ansicht entgegen. Es trifft also entweder die Annahme nicht zu, oder aber $\lambda = 5769$ müßte einer neuen Serie des Quecksilberspektrums zugeordnet werden.

Auch Runge und Paschen haben bereits ähnliches bei Cu $\lambda = 5700{,}39$ und Ba $\lambda = 5853{,}9$ beobachtet, abgesehen von anderweitigen Untersuchungen, welche ergeben haben, daß alle Elemente, bei denen eine Serieneinteilung noch nicht aufzustellen gelungen ist, sehr wohl vielfache Zerlegungen, wenn auch im geringerem Maße, aufzuweisen.

Es ist nun von höchstem Interesse, bei den Untersuchungen

auf die Arbeiten von J. Stark[17]) über den Dopplereffekt der Kanalstrahlen im Quecksilberdampf hinzuweisen, wodurch auch sofort bezüglich der Linie $\lambda = 5769$ eine Entscheidung herbeigeführt wird.

Außer den Wellenlänge $\lambda = 5769{,}45$ war bereits Runge und Paschen im Quecksilberspektrum das magnetische Verhalten der Linien $\lambda = 4339{,}47$ und $\lambda = 2536{,}72$ aufgefallen, welche sich analog $\lambda = 5769$ der sonst herrschenden Gesetzmäßigkeit nicht fügten.

Stark erkennt nun aus der maximalen Verschiebung beim Dopplereffekt, daß der Träger der Linie $\lambda = 2536{,}72$ ein einwertiges positives Quecksilberion sein, d. h. nach der Ansicht von Stark die Linie einer Dubletserie angehören muß und nach den Resultaten einer weiteren Abhandlung[18]) ist zu erwarten, daß die Linie mit einer anderen zu einem neuen Dublet verkoppelt ist; „es ist möglich, daß sie die erste Komponente eines Dublets ist, deren zweite Komponente noch weiter im Ultravioletten liegt". Etwas Analoges kann auch bei den Linien $\lambda = 4339$ und $\lambda = 5769$ der Fall sein. Die endgültigen Beobachtungen von Stark ließen etwas sicheres über $\lambda = 4339$ nicht aussagen; $\lambda = 5769$ ist, wohl wegen der geringeren Lichtstärke, den Untersuchungen nicht einbegriffen.

Die Heliumlinien.

Die Beobachtung der Heliumlinien im Magnetfelde ist erstrebenswert, da Untersuchungen bisher wenig angestellt und gerade in Beziehung auf die neueren Ergebnisse des Zeemanphänomens die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt sind.

Die Heliumlinien bieten eine verhältnismäßig intensive, aber für die Untersuchungen zunächst nicht allzu geeignete Lichtquelle. Die Linien treten bereits ohne Magnetfeld im Stufengitter ziemlich breit auf. Die Anwendung höherer Magnetfelder wie die Steigerung der Intensität der Linien verlangt kräftige, schnell aufeinanderfolgende Entladungen, ein Umstand, welcher infolge der erzeugten hohen Temperatur eine weitere Verbreiterung bewirkt. Diffusität der Linien tritt aber nicht auf. Durch Erhitzung und Zerstäubung der Elektroden verschwindet das Gas leicht, so daß bei der von mir benutzten Anordnung: Stellung der He-Röhren und des Entladungsstromes senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien nur Röhren mit höherem Druck (10 mm) brauchbar gewesen sind. Es werden weitere Untersuchungen bei veränderten Versuchsbedingungen angestellt, um eine schärfere Lichtquelle zu erhalten. Die Geißlerröhren hatten die gewöhnliche Plückerform mit Al-Zylinderelektroden.

Den Induktionsstrom lieferte ein mittelgroßes Induktorium (Primärstrom 10 V., 2—3 A.) unter Benutzung eines Deprezunterbrechers.

Im *Magnetfelde* verhalten sich die sichtbaren Heliumlinien nach den bisher von mir angestellten Untersuchungen zunächst außer der gelben und violetten Linie normal, d. h. bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien zerfallen die Wellenlängen $\lambda = 6678$, $\lambda = 5048$, $\lambda = 5016$, $\lambda = 4922$, $\lambda = 4713$ (Hauptlinie) in Triplets. Betreffs der letzten Wellenlänge schweben noch Unsicherheiten. Der Trabant dieser Linie konnte im Magnetfeld infolge der Lichtschwäche und der Nähe der Hauptlinie noch nicht sicher beobachtet werden.

Es ergaben sich die folgenden Messungen für die magnetischen Trennungen der Heliumlinien:

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$ photograph.	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$ Okular	Expositionsdauer	Anzahl der Aufnahmen
6678	+ 2,16 0 − 2,16	− 4,72 0 + 4,72	− 4,70 0 + 4,70	1 Stde. 30 Min.	3
5048	+ 1,09 0 − 1,09	− 4,29 0 + 4,29		1 Stde. 30 Min.	1
5016	+ 1,18 0 − 1,18	− 4,68 0 + 4,68	− 4,64 0 + 4,64	30 Minuten	3
4922	+ 1,07 0 − 1,07	− 4,25 0 + 4,25		1 Stunde	2
4713 Hauptlinie	+ 1,03 0 − 1,03	− 4,64 0 + 4,64		1 Stunde	2

Okularbeobachtung parallel den Kraftlinien.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$
6678	+ 2,17 − 2,17	− 4,74 + 4,74
5016	+ 1,16 − 1,16	− 4,63 + 4,63

Von vornherein ist zu bemerken, daß wegen der Verbreiterung der Heliumlinien und der Schwierigkeit der photographischen Auf-

nahmen eine besondere Genauigkeit dieser Messungen nicht zu erwarten ist. Die Linien $\lambda = 6678$ und $\lambda = 4922$ gehören nach Runge und Paschen[19]) derselben Serie an, nämlich der der zweiten Hauptserie zugeordneten ersten Nebenserie. Die Übereinstimmung der Zerlegungen ist nicht gerade hervorragend. Ob die Bestätigung des Seriengesetzes zunächst angenommen werden kann, ist eigentlich zweifelhaft.

Bei der gelben ($\lambda = 5876$) und violetten Linie ($\lambda = 4472$) liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Es mögen zunächst die Erscheinungen besprochen werden, um zum Schluß eine Deutung zu erfahren.

Helium gelb. $\lambda = 5876$.

Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien.

Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien.

Die parallelen Schwingungen werden durch ein Nikolprisma ausgelöscht.

Bezeichnung: (+) Komponente bedeutet die Komponente nach der Seite der größeren Wellenlängen,

(—) Komponente die nach den kleineren Wellenlängen gelegene.

Das Bild der gelben Heliumlinie im Stufengitter nebst dem Trabanten stellt die Fig. 9 dar. In der bezeichneten Weise ist der Trabant der Hauptlinie zuzuordnen. Im Magnetfelde werden die beiden mittleren Linien beobachtet.

H.

1700 Gauß. D_3 zerfällt in ein Dublet. Der Haupttrabant zeigt eine Verbreiterung nach beiden Seiten.

3800 Gauß. Fig. 10. Der Zerfall des Haupttrabanten ist erkennbar. Es sind vier Linien festzustellen, zwei Dublets um die ursprüngliche Linie symmetrisch getrennt. Drei Komponenten sind gut sichtbar, nur die (+) Komponente des äußeren Dublets ist schwächer. Bei wachsendem Felde wird sie zunächst von D_3 überlagert, erscheint später wieder im Innern des Dublets von D_3.

Die (+) Komponente des inneren Dublets ist bedeutend intensiver als die anderen.

6300 Gauß. Fig. 11. D_3 trennt sich weiter. Es tritt eine neue Erscheinung auf. Von der (+) Komponente löst sich auf der (—) Seite eine Linie ab, die während des ganzen

weiteren Verlaufs der Beobachtungen an derselben Stelle bleibt. Es ist gerade der Ort, den ohne Magnetfeld die (+) Seite der Hauptlinie einnimmt.

7600 Gauß. Fig. 12. Die (+) Komponente des äußern Dublets vom Haupttrabanten wird innerhalb des Dublets von D_3 wieder sichtbar. Zugleich löst sich vom Dublet D_3 nach der (+) Seite hin ein zweites Dublet los, das sich mit steigender Intensität im Sinne D_3 weiter trennt.

Eine weitere Steigerung des Magnetfeldes bringt Überlagerungen der verschiedenen Linien und Bestätigungen des erhaltenen Zerfalls.

Die Trennung der Hauptlinie in zwei benachbarte Dublets ist vor allem bei der Überlagerung der Nebenordnungen deutlich zu erkennen. Das Hauptdublet hat die dreifache Intensität des Nebendublets. Die Komponenten des Haupttrabanten werden in den hohen Feldern zum Teil zu lichtschwach und verschwinden. Die Trennungen wurden bis zu 20000 Gauß verfolgt.

Schwingungen parallel den Kraftlinien. Die senkrechten Schwingungen sind ausgelöscht.

Das eigentümliche Verhalten der Hauptlinie tritt besonders stark hervor.

2500 Gauß. Fig. 13. Von der Hauptlinie trennt sich nach der (+) Seite eine schwache Komponente. Die dazu symmetrische Linie wird von D_3 verdeckt.

3800 Gauß. Fig. 14. Der Haupttrabant liefert drei sichtbare Komponenten. Zwei trennen sich symmetrisch zur ursprünglichen Linie und entsprechen bezüglich der Größe der Trennung genau dem innern Dublet der senkrechten Schwingungen. Die dritte Komponente entspricht der (+) Komponente des äußern Dublets. Die dazu gehörige Komponente ist nicht erhalten (!)

Bei wachsendem Felde löst sich von D_3 (Fig. 15) eine (—) Komponente los, die der bei 2500 Gauß auftretenden Komponente entspricht. Dieses Dublet hat die Trennung des Nebendublets der senkrechten Schwingungen und fällt genau mit diesem zusammen. Eine Drehung des Nikols um 90^0 zeigte dies sehr leicht.

Die Hauptlinie selbst besteht aus zwei Intensitätsmaxima, einem stärkeren nach der (—) Seite, welches der Hauptlinie entspricht, und einem etwas schwächeren nach der (+) Seite. Das Maximum der (+) Seite trennt sich in zwei Linien, wobei die (—) Komponente

von dem andern Intensitätsmaximum überlagert wird. Die (+) Komponente ist gut sichtbar.

Die Trennung dieses letzten Dublets ist auch in den stärksten Feldern sehr gering.

Die Zerlegung der Linien setzt sich also folgendermaßen zusammen.

Der Haupttrabant (Fig. 16) zerfällt vermutlich in acht Komponenten, von denen sieben sicher festgestellt sind. Die Intensität der fehlenden Linien reicht wahrscheinlich zur Erkennung nicht aus. Die Trennungen setzen sich aus je zwei parallel und senkrecht schwingenden Dublets zusammen, deren Trennungen einander entsprechen.

Die Hauptlinie liefert zunächst ein sehr intensives Triplet. Daneben treten aber die besprochenen Erscheinungen auf, die zu der Annahme zwingen, daß die Struktur der Hauptlinie komplex ist. Die 7 Komponenten, welche neben dem Haupttriplet auftreten, bilden wahrscheinlich die Zerlegung eines neuen Trabanten der Hauptlinie D_3, welcher sich an dieselbe nach der Seite größerer Wellenlängen eng anschließt. Den Zerfall zeigt die Fig. 17.

Die Deutung der komplizierten Verhältnisse durch die komplexe Struktur der Hauptlinie fand auch durch Okularbeobachtungen eine Stütze. Bei neuen ungebrauchten Röhren war eine direkte Trennung der beiden dicht benachbarten Wellenlängen wahrzunehmen. Nachdem die Linien unschärfer geworden waren, trat an Stelle der dunklen Trennungslinien ein Intensitätsmaximum auf.

Man muß zugeben, daß die Erscheinungen außerordentlich schwierig zu überblicken und zu verfolgen sind. Die Unschärfe und die Lichtschwäche der Linien, die gegenseitige Störung durch Überlagerung wirken verwirrend. Die oben angegebenen Zerlegungen liegen aber vor, und so bin ich nach zahlreichen Untersuchungen der verschiedensten Heliumröhren stets zu dieser Deutung zurückgekommen.

Die Annahme einer Selbstumkehr der Linie D_3 genügt nicht, um das Vorhandensein des neuen Trabanten und seine Zerlegung im Magnetfelde zu ersetzen. Das ganze Aussehen des Zerfalls gestaltet sich in diesem Falle anders. Das Auftreten neuer Komponenten durch Wiedererscheinen früher beobachteter zu erklären, ist infolge der direkten Wiedergabe der Zerlegungen und der allmählichen Steigerung der Trennungen unmöglich.

Eine Störung der Zerlegungen durch die Natriumlinien, welche

bekanntlich in den Heliumröhren bei Anwendung hoher Magnetfelder auftreten, ist, obwohl im Stufengitter die Linie D_2 direkt mit dem Haupttrabanten der gelben Heliumlinie zusammenfällt, gar nicht in Betracht zu ziehen. Die Trennungen der Natriumlinien sind quantitativ viel stärker, die Lichtstärke der Komponenten ist viel größer. Die eigenartigen Verhältnisse der Heliumlinien treten auch in ganz neuen Röhren auf, ehe sie sich erhitzt hatten und die Natriumlinien geben konnten, und endlich können die Natriumlinien bei der Beobachtung der gelben Heliumlinie wie auch umgekehrt vollkommen ausgeschaltet werden.

Von Geistern ist das vorliegende Stufengitter so gut wie frei. Wenn auch bei nicht ganz scharfer Einstellung und bei sehr intensiven Linien schwache Andeutungen auftreten, so sind diese leicht von wirklichen Spektrallinien, vor allem bei den Untersuchungen des Zeemanphänomens zu unterscheiden. Die komplizierten Erscheinungen sind also unzweifelhaft den Heliumlinien eigen.

Diese feineren Zerlegungen können natürlich nicht photographisch aufgenommen werden. Es gelingt nur das Triplet von D_3 und die innern Dublets des Haupttrabanten zu erhalten.

Die Messungen ergaben folgendes:

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$	Expositionsdauer	Anzahl der Aufnahmen	
5875,618 (nach Rayleigh)	+ 1,41 0 − 1,41	− 4,09 0 + 4,09	1 Stde. 20 Min.	3	
5875,965 Haupttrabant	+ 0,77 0 − 0,77	− 2,12 0 + 2,12	1 Stde. 20 Min.	2	⊥ } Schwingungen der inneren Dublets
5875,965	+ 0,77 0 − 0,77	− 2,13 0 + 2,13	1 Stde. 20 Min.	2	∥ } Schwingungen der inneren Dublets

Okularbeobachtung zeigt:

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{18}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$
5875,618	+ 1,50 0 − 1,50	− 4,33 0 + 4,33
Haupttrabant ∥ und ⊥ schwingende innere Dublets	+ 0,75 0 − 0,75	− 2,16 0 + 2,16

Die Okularbeobachtung ergibt gegenüber der photographischen Aufnahme der Hauptlinie einen stark differierenden Wert.

Die *photographische* Aufnahme der Hauptlinie scheint wegen der komplexen Struktur uud der Breite der Linien einen zu kleinen Wert ergeben zu haben.

Die *Untersuchung parallel den Kraftlinien* entsprach vollkommen den Ergebnissen der senkrechten Schwingungen bis auf eine Störung. Bei den (—) Komponenten des Haupttrabanten traten drei Linien statt der erwarteten zwei (Fig. 18) auf. Die dritte Linie ist mit der (+) Komponente des innern Dublets identisch. Die Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß durch Reflexion im Innern der leuchtenden Kapillare senkrecht zu den Kraftlinien austretendes Licht in den Apparat gelangt. Diese Komponente, welche bereits oben durch ihre stärkere Intensität auffiel, ist dann planpolarisiert. Die Erscheinungen bei den zirkularpolarisierten Dublets der grünen und roten Linien bestätigen diese Ansicht. Dort treten die Mittellinien sehr schwach auf. Noch klarer gestalten sich die Verhältnisse bei den Neonlinien.

D_3 liefert bei diesen Beobachtungen das starke zirkularpolarisierte Dublet. Der Haupttrabant zeigt vier Komponenten, der neue Trabant drei, wobei im letzteren Falle bei Auslöschung je einer Art der zirkularpolarisierten Strahlen stets zwei Komponenten übrigbleiben, d. h. die mittlere Komponente in beiden Fällen erscheint.

Okularbeobachtungen geben als Trennungen:

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$
5875,618	+ 1,52 − 1,52	− 4,39 + 4,39
Haupttrabant inneres Dublet	+ 0,76 − 0,76	− 2,18 + 2,18

Helium violett. $\lambda = 4472$.

Die Beobachtung der violetten Linie ist von Bedeutung. Die gelbe und violette Linie gehören nach Runge und Paschen derselben Serie an. Es ist daher sowohl das magnetische Verhalten wie auch das Ergebnis bezüglich der Struktur der Linie von größtem Interesse.

Nur die photographische Aufnahme vermag Aufschluß zu geben. Da die Linie verwaschen erscheint, ist ein bestimmtes Urteil sowohl

betreffs der Struktur als auch in bezug auf die feineren Aufspaltungen im Magnetfeld nicht zu fällen.

Das Auflösungsvermögen des Stufengitters nimmt zwar mit kleinerer Wellenlänge zu. Aber zugleich nimmt die Entfernung des Haupttrabanten von der Hauptlinie in dem Verhältnis ab, daß die Differenz der Schwingungszahlen für die gelben und violetten Linien dieselbe bleibt. Das würde auch für die neuen Trabanten anzunehmen sein. Die Aufnahmen können also auch hier wie bei der gelben Linie keinen direkten Nachweis der komplexen Struktur geben. Dagegen tritt ein Intensitätsmaximum auf der Hauptlinie auf, welches von der Überlagerung des Trabanten mit der Hauptlinie herrühren mag, so daß auch bei der violetten Linie ein neuer Trabant in Analogie mit der gelben Linie angenommen werden kann.

Die magnetischen Zerlegungen desselben werden in diesem Falle gar nicht zu erhalten sein, da man auf photographische Aufnahmen angewiesen ist. Die Unschärfe der Linien, der geringe Abstand der Nebenordnungen für violette Wellenlängen im Stufengitter, die längere Belichtungsdauer (30 Min.) und die Lichtschwäche der zu erwartenden Komponenten lassen nur zu, daß das Triplet der Hauptlinie und die innern Dublets des Haupttrabanten erhalten werden. Von den letzteren wurde nur das parallelschwingende ausgemessen.

λ	$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{5}$
	+ 0,86	− 4,29
4472	0	0
	− 0,86	+ 4,29
Haupttrabant	+ 0,43	− 2,14
Dublet	0	0
‖ schwingend	− 0,43	+ 2,14

Auch hier steht somit die Bestätigung des Seriengesetzes noch aus.

Untersuchungen über die Heliumlinien sind zuerst von Michelson[20]) mit dem Interferometer angestellt. Er findet das Verhalten der Heliumlinien (gelb und grün) im Magnetfelde als zu breit zur Bestimmung des Typus. Für die grüne Linie wird die Trennung angegeben mit der Beschränkung, daß die Messung wenig genau ist. Die Trennung findet Michelson zu 0,37 A. E. für 10000 Gauß, d. i.

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} = 14{,}7 \cdot 10^5.$$

Gray, Stewart, Houstoun und Mc. Quistan[17]) haben das Verhalten der Heliumlinien (λ = 5016, 5876, 6678) und der grünen Quecksilberlinie (λ = 5461) mit einem Stufengitter von 26 Platten untersucht. Die Trennungen der gelben, grünen und roten Linie werden normal gefunden. Der Trabant von D_3 zerfällt in ein Dublet. Die Beobachtungen werden wegen der geringen Lichtstärke nur bis 10000 Gauß durchgeführt. Proportionalität der Trennung mit der Feldstärke wird senkrecht wie parallel zu den Kraftlinien gefunden. Die Ergebnisse in beiden Richtungen entsprechen wegen der Inhomogenität des Magnetfeldes bei der Beobachtung parallel den Kraftlinien einander nicht vollkommen.

Die Resultate sind die folgenden:

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$$

λ	Gray und Stewart		Verfasser	
	⊥ Kraftlinien	∥ Kraftlinien	⊥ Kraftlinien	∥ Kraftlinien
He 5016	6,41	6,95	9,36	9,26
5876	6,00	6,50	8,66	8,78
6678	6,49	7,01	9,45	9,48
Hg 5461	7,12	6,31		

Die Beobachtungen von Michelson wie die von Gray und Stewart weichen sehr beträchtlich von den meinigen ab, derart, daß die Richtigkeit der Ergebnisse jener Beobachter in Zweifel gestellt wird.

Was die qualitativen Ergebnisse der letzteren angeht, so scheint aus den Mitteilungen über den Trabanten der gelben Heliumlinie hervorzugehen, daß die Verfasser ohne Polarisationsapparat gearbeitet haben. In diesem Falle erscheint tatsächlich D_3 bei 10000 Gauß als ein diffuses Triplet, der Haupttrabant als scharfes Dublet. Die feineren Aufspaltungen ohne Polarisationsapparat zu erhalten, ist unmöglich.

Die achtfache Trennung des Haupttrabanten (Fig. 16) ist sehr auffallend, da er von der gewöhnlichen Art der Zerlegung einer Linie in drei Gruppen von Komponenten vollkommen abweicht.

Der neue Trabant verhält sich noch abweichender; er erscheint als Beispiel eines Zerfalls mit scheinbar inverser Polarisation. Becquerel und Deslandres haben im Eisenspektrum, wie bereits erwähnt, Linien gefunden, welche diese Typen eingeführt

haben. Es fanden sich Quintets, von denen 3 Linien senkrecht, 2 parallel zu den Kraftlinien schwingen (Fig. 19). Im Quecksilberspektrum treffen Runge und Paschen[1]) diesen Typus im Zerfall der Linien $\lambda = 2967,37$ und $\lambda = 2534,89$ wieder und neuerdings erhält Purvis[3]) in den Spektren von Gold, Antimon, Wismut, Blei und Zinn eine ganze Anzahl von Linien, welche Triplets mit inverser Polarisation darstellen. An diese Typen schließt sich die Trennung des neuen Trabanten der gelben Heliumlinie an.

Die magnetischen Trennungen der Heliumlinien geben zu einigen Erörterungen Anlaß. Auffallend ist, daß die Linien in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt sämtlich ungefähr die gleiche Trennung aufweisen. Ob eine vollkommene Übereinstimmung vorliegt, mag zunächst noch dahingestellt bleiben, ist aber kaum wahrscheinlich.

Es verdient weiter hervorgehoben zu werden, daß die Linien, obwohl sie den verschiedensten Serien nach der Einteilung von Runge und Paschen angehören, abgesehen von den Trabanten der gelben und violetten Linie, normale Triplets ergeben. Die Frage aber, die sich ergibt, ob durch diese Ergebnisse hinreichender Grund vorliegt, die Serieneinteilung nach Runge und Paschen in Zweifel zu ziehen, mag offen bleiben. Die Untersuchungen des Dopplereffekts der Kanalstrahlen in Helium, der jetzt doch von Stark und Rau, wie auch von Dorn festgestellt ist, werden vielleicht weitere Aufklärung bringen.

Das eigenartige Verhalten der Trabanten der gelben und violetten Wellenlänge ist sonderbar, ebenso wie die komplexe Struktur der Linien, die ihresgleichen in den Spektren der Edelgase bisher nicht findet.

Vermutungen über eine komplexe Struktur der gelben Heliumlinie sind in neuester Zeit von Nutting[21]) und Rayleigh[22]) angestellt.

Beiden Beobachtern gelang es nicht, die Auflösung mit einem Interferometer nach Fabry und Perot bzw. einem etwas modifiziertem Apparat zu erhalten.

Dagegen hat Nutting[21]) mit einem Stufengitter unter günstigen Bedingungen auch eine schwache Trennung in zwei Komponenten gesehen.

In folgender Tabelle sind die von Lord Rayleigh mit dem Interferometer bestimmten Wellenlängen der intensiveren Heliumlinien im sichtbaren Teil des Spektrums den Messungen von Runge und Paschen[23]) gegenübergestellt, die mit einem Rowland-

gitter bestimmt und auf Rowlands standard wave-lengths zurückbezogen sind.

Die erste Kolonne gibt die Rayleighschen Wellenlängen — die schwächeren Linien und die Trabanten können wegen des Lichtverlusts im Apparat nicht beobachtet werden —, die zweite den Haupttrabanten der gelben Heliumlinie, welcher von Herrn Dr. Janicki[4]) mit dem Stufengitter relativ zur Hauptlinie bestimmt ist, und den Trabanten der violetten Linie, dessen Abstand von der Hauptlinie in der gleichen Weise von mir auf photographischen Platten ausgemessen wurde. Zugrunde gelegt sind die Rayleighschen Messungen der Wellenlängen für die Hauptlinien. Die vierte Kolonne liefert die von Runge und Paschen direkt gemessenen Werte der Wellenlängen und die sechste die auf Grund des Gesetzes der konstanten Schwingungsdifferenzen[23]) wahrscheinlichen Werte der Wellenlängen der Doppellinien.

Rayleigh. Interferometer	Stufengitter	Diff. in A.E.	Runge und Paschen. Rowlandgitter	Diff. in A.E.	Runge und Paschen. Wahrscheinliche Werte	Diff. in A.E.
6678,147			6678,37			
	5875,965	0,347	5876,209	0,339	5876,214	0,348
5875,615	5875,615		5875,870		5875,866	
5015,682			5015,732			
			4713,475	0,223	4713,476	0,224
			4713,252		4713,252	
	4471,684	0,204	4471,858	0,212	4471,853	0,203
4471,480	4471,480		4471,646		4471,650	

Man erkennt, daß die Bestimmungen der Trabanten mit dem Stufengitter den wahrscheinlichen Werten von Runge und Paschen, welche aus dem Mittel der gesamten gemessenen Heliumdoppellinien (inkl. des ultravioletten Bereichs) gebildet sind, außerordentlich nahe kommen. Jedoch muß erwähnt werden, daß dieses bei der blauen Linie ($\lambda = 4713$) nicht der Fall ist. Der von mir bestimmte Wert des Abstands der Doppellinien 0,240 A.E. stimmt mit dem von Runge und Paschen gefundenen 0,224 A.E. nicht gut überein. Vielleicht trifft für diese Linie das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen nicht zu.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Das photographische Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen.[1])

Von A. Werner.

Bei der Messung von Intensitäten auf photographischem Wege wird aus der Schwärzung der Bromsilbergelatine auf die Intensität geschlossen. Erschwert werden derartige Messungen allerdings dadurch, daß für die BrAg-Gelatine das Bunsensche Reziprozitätsgesetz, wonach der gleichen Lichtmenge $I.t$ derselbe photographische Effekt entspricht, keine strenge Gültigkeit besitzt.

Nach den Untersuchungen von Schwarzschild[2]), die auch von Eder bestätigt wurden, hat die BrAg-Gelatine die Eigenschaft, von der einstrahlenden Energie um so weniger für den photographischen Zweck zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt; es resultieren dann gleiche Schwärzungen im Entwickler, wenn die Produkte $I.t^{\vartheta}$ gleich sind, wo ϑ eine innerhalb weiter Grenzen der Intensität und Belichtungsdauer charakteristische Konstante und kleiner als 1 ist.

Ist aber ϑ bekannt, so läßt sich auch bei bekannter Zeit t die in der Zeiteinheit emittierte Lichtmenge It^{ϑ} und daraus I finden, wenn die Schwärzungskurve der BrAg-Gelatine für die einzelnen Beobachtungsfälle bekannt ist, d. h. diejenige Kurve, welche die Abhängigkeit der photographischen Schwärzung von der eingestrahlten Lichtmenge gibt.

Für gewöhnliche Bromsilbergelatinen haben experimentelle Bestimmungen der Größe ϑ, insbesondere von Schwarzschild, Werte ergeben, die im allgemeinen sich nicht sehr beträchtlich von 1 unterscheiden und die Abweichungen vom genauen Reziprozitätsgesetz in diesen Fällen nicht merklich groß erscheinen lassen.

Da die häufige Benutzung *sensibilisierter* Platten zu photographischen Intensitätsmessungen die Kenntnis von ϑ auch für diese Platten wünschenswert macht, habe ich in Verfolg einer Untersuchung[3]), welche die Anwendung sensibilisierter, insbesondere grünempfindlicher Platten erforderte, in dieser Richtung neue und ausführlichere ϑ-Bestimmungen ausgeführt, deren Resultat in folgendem kurz mitgeteilt sei, und die neben der, diese speziellen Plattensorten betreffenden neuen Kenntnis auch einige neue Angaben über den Einfluß der Temperatur und Art der Entwicklung auf

die Größe der Konstanten gewinnen ließen, und dadurch neue Anhaltspunkte lieferten für eine etwaige theoretische Auswertung des ϑ-Gesetzes.

Die Ermittelung des Exponenten ϑ geschah in folgender Weise: Als Lichtquelle wurde eine, wie kontrollierende Messungen ergaben, während der angewandten Expositionszeiten mit konstanter Helligkeit brennende Osmiumlampe benutzt, von deren Strahlung durch Einschalten eines Gelbfilters nur das bestimmt gewählte spektrale Gebiet im Gelbgrünen photographisch verwertet wurde. Besondere mit Herrn Dr. Becker gemeinschaftlich angestellte Untersuchungen zeigen den spezifischen Einfluß der verschiedenen Farben des erregenden Lichtes auf den Wert der Konstanten*). In einem bestimmten Abstande von der Lichtquelle ($i_1 = 1$) wurde ein Teil der Platte t_1 sec. lang exponiert, und in einem anderen, von ersterem möglichst abweichenden Abstande (i_2) ein Streifen derselben Platte verschieden lange belichtet, so daß man im Entwickler eine Skala progressiver photographischer Schwärzungen erhielt. Es war dann diejenige längere Expositionszeit, eventuell durch Interpolation, zu ermitteln, für welche die schwächere Intensität dieselbe photographische Schwärzung lieferte als die zuvor benutzte große Intensität in gewählter Zeit. Dann gilt nach Schwarzschild

$$i_1 t_1^{\vartheta} = i_2 t_2^{\vartheta}$$

$$\vartheta = \frac{\log i_2/i_1}{\log t_1/t_2}.$$

Zur Ermittelung der erhaltenen Schwärzungen diente ein Kolorimeter, bei welchem die Durchlässigkeit der geschwärzten Felder mit Hilfe des Lummer-Brodhun-Würfels photometrisch verglichen wurde mit der Durchlässigkeit einer auf variable Länge einstellbaren Absorptionsflüssigkeit. Die Platte oder der Film konnte vor dem Lummerschen Würfel eingeschoben werden. Die Änderung der Flüssigkeitshöhe geschah durch Heben und Senken eines am Boden durch eine Glasplatte geschlossenen Rohres, welches in die, in einem weiteren Zylinder befindliche Vergleichslösung tauchte, deren Höhe an einer Skala mit Nonius abgelesen werden konnte. Als Vergleichslösung wurde eine wässerige Lösung von Kupfervitriol verwandt, die des öfteren durch ein Rauchglas und durch Dichtigkeitsbestimmung kontrolliert wurde. Beleuchtet wurde die reflektierende Porzellanplatte durch das Licht eines Auerbrenners. Bevor

*) Siehe diese Zeitschrift 5. 382. 1907.

die die Flüssigkeit und die geschwärzte Bromsilbergelatine durchsetzenden Strahlen durch das Fernrohr ins Auge gelangten, wurden sie durch ein geeignetes Filter orthochromatisch gemacht.

Nun hängt aber die Schwärzung der BrAg-Gelatine[4]) außer von der Intensität und Wellenlänge des einwirkenden Lichtes, der Belichtungsdauer, der Lichtempfindlichkeit und der Dicke der sensiblen Schicht auch von der Art (chem. Zusammensetzung; Zeitdauer, Temperatur) der Entwickelung ab. Es wurde deshalb dafür Sorge getragen, daß die Art der Entwickelung[5]) und Fixierung wie auch das Wässern und Trocknen der Platten zunächst stets in derselben Weise geschah. Zu vergleichende Messungen, die zur möglichsten Vermeidung von Inhomogenitäten immer auf Teilen einer und derselben Platte oder desselben Films vorgenommen wurden, wurden selbstverständlich auch gleichzeitig entwickelt und fixiert. Als Entwickler diente Rodinal, eine alkalische Lösung von Paraamidophenol mit Zusatz von Natriumsulfit in der Konzentration 1 : 10, zum Fixieren ein saures Fixierbad (200 g $Na_2S_2O_3$, 50 g $NaHSO_3$ auf 800 g H_2O). Die Entwicklungszeit betrug, wenn nicht anders angegeben, 1 min.

Das Resultat der ϑ-Bestimmungen an sensibilisierten Platten und Films war dieses:

Vogel-Obernetter-Silbereosinplatten (Perutz)	$\vartheta = 0{,}83$,
Lumière (orthochromatische Platte, Serie *A*)	$\vartheta = 0{,}85$,
Wratten und Wainwright (Pinachrome Bathed)	$\vartheta = 0{,}78$,
Perorto-Platte (grün Siegel) Perutz	$\vartheta = 0{,}83$,
Perorto-Film (grün Siegel) Perutz	$\vartheta = 0{,}79$.

Die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz sind also hier wesentlich größer als die von Schwarzschild für gewöhnliche BrAg-Gelatine angegebenen Werte.[6]) Der kleine Wert der Konstanten bei sensibilisierten Platten würde sich, um ein Beispiel anzuführen, besonders störend bemerkbar machen bei der Sternphotographie, und es würde die Benutzung sensibilisierter Platten an Stelle der gewöhnlichen Bromsilbergelatine trotz etwa gesteigerter Empfindlichkeit der ersteren für das betreffende Licht der Sterne wegen der durch das geringe ϑ notwendig werdenden außerordentlich größeren Expositionsdauer kaum von Vorteil sein.

Es zeigte sich auch ferner, was besonders an den Perorto-Films von Perutz konstatiert wurde, daß die Schwarzschildsche Konstante für dieselbe Filmsorte, die immer in genau gleicher Weise hergestellt wurde,[7]) beträchtlich abhing vom Alter des Films und

der Beschaffenheit der Emulsion. Films derselben Packung zeigten allerdings, wenn sie bald verbraucht wurden, mit genügender Genauigkeit übereinstimmende Werte für ϑ. Von besonderer Wichtigkeit für alle derartigen Intensitätsmessungen ist allerdings die Homogenität der sensiblen Schicht, wodurch sich der Perorto-Film von Perutz vor vielen anderen vorteilhaft auszeichnete.

Besondere Versuche wurden an diesen Films angestellt, um den Einfluß der Konzentration und Temperatur des Entwicklers und der Entwicklungsdauer auf die Konstante festzulegen.

Es ergab sich, daß die Konzentration des Entwicklers (Rodinal), variiert von 1 : 10 bis 1 : 30, keinen merklichen Einfluß ausübt.

Dagegen erwies sich die Temperatur des Entwicklers von größerer Bedeutung für den Wert des Exponenten. Mit wachsender Temperatur werden die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz größer, die Konstanten also kleiner. Die Untersuchung erstreckte sich von ca. 5⁰ bis 30⁰.

Temperatur	ϑ
5⁰	0,81
19⁰	0,80
25⁰	0,78
30⁰	0,75

Von deutlichem Einfluß auf die Größe von ϑ zeigte sich auch die Dauer der Entwicklung. Bei Anwendung von Rodinal in der Verdünnung 1 : 10 ergaben sich zu den verschiedenen Entwicklungszeiten folgende Werte für die Konstante:

Entwicklungszeit	ϑ
25 Sek.	0,82
1 Min.	0,80
2 Min.	0,77
3 Min.	0,76.

Je länger also entwickelt wird, desto größer ist die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz.[8])

Anmerkungen.

1) Auszug eines Teiles der Kieler Dissertation: „Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden“; der Philosophischen Fakultät vorgelegt am 23. Juli 1907.

2) Schwarzschild, Photographische Korrespondenz **1899**. S. 109. Siehe auch: Publikationen der Kuffner'schen Sternwarte, Wien, Bd. **V**.

3) Kieler Dissertation: „Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden".

4) Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. **II**. 49.

5) Siehe weiter unten.

6) Schwarzschild: Publikationen der Kuffner'schen Sternwarte, Wien. **1900**.

Lumière-Platte	$\vartheta = 0{,}96$
Schleußner-Platte	$\vartheta = 0{,}89$
Smith-Platte	$\vartheta = 0{,}97$
Wratten-Platte	$\vartheta = 0{,}83$
Schattera-Platte	$\vartheta = 0{,}86$

7) Nach Mitteilungen von Perutz, München.

8) Dies Resultat steht in Übereinstimmung mit einer Herrn Geheimrat Lenard zugegangenen persönlichen Mitteilung des Astronomen Wolf, Heidelberg, nach dem bei kurzer Entwicklungszeit die Intensitätskontraste besser zum Ausdruck kommen.

Kiel, Physikalisches Institut, 14. August 1907.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen zweiter Ordnung homogen sind.

Von Max Trautz.

Für ein einphasiges System mögen die Gesetze von Lambert-Beer in der Form gelten:

$$J = J_0 e^{-kcd}. \qquad (1)$$

Für verschiedene Wellenlängen λ nehmen die Konstanten k verschiedene Werte an. Wir betrachten daher im folgenden nur Systeme, die mit homogenem Licht beleuchtet sind, für die also die Differenz

$$(\lambda + d\lambda) - \lambda \text{ sehr klein ist.} \qquad (2)$$

Ferner sollen zunächst nur Systeme von einer und derselben konstanten Konzentration c eines bestimmten Stoffes betrachtet werden. Dann wird aus (1)

$$J = J_0 e^{-k'd}. \qquad (3)$$

Daraus ergibt sich, daß mit abnehmender Schichtdicke die prozentuale Intensitätsabnahme von J_0 gleichfalls abnimmt. Für endliche Schichtdicken bleibt aber die Abnahme von J_0 ebenfalls endlich.

Lassen wir nunmehr anstatt der Schichtdicke die Konzentration abnehmen, so finden wir ein ganz analoges Resultat: Mit abnehmender Konzentration nimmt die prozentuale Intensitätsabnahme gleichfalls ab, bleibt aber für endliche Konzentrationen gleichfalls endlich, wie sich schon aus der symmetrischen Anordnung von c und d in der Formel (1) ergibt.

Da nach dem Grotthus (früher sog. Draper)schen Gesetz ohne Absorption keine photochemische Wirkung stattfindet, so nimmt diese mit abnehmendem c oder d in derselben Größenordnung ab. Bei gleichzeitiger Abnahme beider sinkt auch die Menge photochemisch veränderten Stoffes beliebig.

Obwohl man also durch gleichzeitiges Schwindenlassen von c und d die Intensitätsabnahme bis zu zweiter Ordnung sinken lassen kann, so sinkt doch gleichzeitig die photochemische Wirkung im System auch bis zu zweiter Ordnung. Vor allem aber, und darauf kommt es hier an, ist auch dann noch die Homogenität des Lichtes bezogen auf Intensität nur von gleicher Ordnung, wie die durch das Licht hervorgebrachte Wirkung, d. h. es werden bei beiden die Glieder vernachlässigt, die von erster Ordnung unmeßbar, bzw. ausreichend klein sind.

Bisher sind noch nie Systeme untersucht worden, die vollkommener homogen gewesen wären. Also bestand in allen bis jetzt untersuchten photochemischen Systemen ein Diffusionsgefälle und alle sogenannten photochemischen Gleichgewichte waren nur stationäre Zustände.

Alle bisherigen photochemischen Untersuchungen sind durch diese Inhomogenität so getrübt.

Kinetische Untersuchungen im homogenen System konnten demgemäß auch höchstens, nämlich bei geringer Änderung von k durch die Reaktion, bis auf abweichende Glieder erster Ordnung untersucht werden.

Im folgenden werden zwei Methoden beschrieben, wie mir scheint, die prinzipiell einzigen, die die abweichenden Glieder erster Ordnung unmeßbar klein machen und nur die zweiter Ordnung übrig lassen, dabei auf Gleichgewichte und Geschwindigkeiten anwendbar sind.

Formel (3) in eine Reihe entwickelt gibt:

$$J = J_0 \left(1 - k' d + \frac{k'^2 d^2}{2} - \frac{k'^3 d^3}{6} + - \dots\right) \tag{4}$$

Wählt man k' und d klein, so ist J eine lineare Funktion von k' und d, also

$$J = J_0 (1 - k' d). \tag{5}$$

Im Allgemeinen wird man es nur in der Hand haben, d zu variieren. Durch geeignete Wahl des Systems — z. B. möglichst farblos für sichtbares Licht — kann man k' klein machen.

Dies benutzend, kann man mit zwei Methoden arbeiten, die ich unterscheiden will als die der Doppelbeleuchtung[1]) und die des konvergenten Lichtes.

1. Doppelbeleuchtung. Man kann durch gleiches Beleuchten des Systems von beiden Seiten Homogenität erreichen. Man gelangt so zum Verschwinden der Glieder erster Ordnung, wie leicht zu sehen. Die Homogenität wird selbsttätig erzeugt und bleibt auch bestehen, wenn k' oder d sich soweit ändern, als (5) noch gilt. Soll aber dabei J im System konstant bleiben, so muß J_0 dementsprechend variiert werden.

Durch Spiegelung an der einen Wand der Schicht Homogenität erreichen zu wollen, ist zwar prinzipiell zulässig, solange (5) auch für die Schichtdicke $2d$ noch gilt. Jedoch wird man in praxi wegen auswählender Absorption in der Schicht und event. auswählender Reflexion an der Grenzfläche diese Anordnung vermeiden. Man erhielte sonst sicher eine Abnahme der Gleichartigkeit der verschiedenen im Gebiet $(\lambda + d\lambda) - \lambda$ liegenden Wellenlängen.

Zur Untersuchung photochemischer Gleichgewichte im isotropen Medium würde diese Anordnung der Doppelbeleuchtung genügen. Durch Spiegelung einer seitwärts aufgestellten Lichtquelle wäre Gleichheit der Beleuchtung von beiden Seiten ausreichend zu erzielen.

Im anisotropen Medium könnte das Gleichgewicht von der Richtung der Einstrahlung abhängen.

Die Untersuchung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten dagegen erfordert wegen der Änderung von k' folgende Komplikation.

Die Änderung von J mit k' besteht in einer J_0 und d proportionalen Intensitätsabnahme wie Differentiation von (5) zeigt.

$$\frac{dJ}{dk'} = - J_0 d. \tag{6}$$

Man müßte daher entweder J *oder* d verändern. Im Hinblick auf diese Möglichkeit wurde schon auf die Verwendung stetig ihre Intensität ändernder Lichtquellen hingewiesen [2]).

Es muß hierzu bei abnehmendem $k' J_0$ ebenfalls abnehmen, oder, wie (5) zeigt, statt seiner d in entsprechendem Maß zunehmen. Bei Zunahme von k' wäre das umgekehrte der Fall. Die Änderung von k' wird entsprechend dem logarithmischen Verlauf chemischer Vorgänge ebenfalls logarithmisch erfolgen. Es wäre daher ein selbsttätiges logarithmisches Ändern der Schichtdicke oder der Lichtstärke erforderlich. Man wird das letztere vorziehen. Oder bei Kenntnis des Intensitätsgesetzes die Schwierigkeit rechnerisch umgehen.

Man kommt bei gleichbleibendem k' und bei Anwendung verschiedener Intensitäten J_0 mit einer und derselben Schichtdicke aus, denn die relative Lichtschwächung ist ja nach (5) von J_0 unabhängig.

Die Doppelbeleuchtung ist auf das Gültigkeitsgebiet der linearen Gleichung (5) beschränkt. Nicht so die andere Methode.

2. Die Methode des konvergenten Lichtes.

Zunächst sei aber auch hier der Einfachheit halber Gleichung (5) als gültig vorausgesetzt.

Absorption von Licht entspricht einem Schwinden des Strahlungsinhaltes der Lichtröhren, bei Gültigkeit von (5) einem linearen Schwinden. Lassen wir also die Lichtröhren selbst „linear schwinden“, d. h. die Lichtstrahlen in geeignetem Maß konvergieren, so ist J_0, die Intensität des eingedrungenen Lichtes durch das ganze System konstant bis auf abweichende Glieder zweiter Ordnung. Hier wird die Homogenität nur jeweils für ein zusammengehöriges Wertepaar von r (Radius der gekrümmten Fläche, auf der die konvergenten Lichtstrahlen senkrecht stehen oder an der sie gebrochen werden) und k' erreicht; sie wird durch jede Änderung von k' bei konstantem r zerstört. Und hier muß dann noch außerdem, wie bei der Doppelbeleuchtung auch, J_0 variiert werden, damit J konstant bleibt.

a) Verwendung von Kugelflächen erscheint wenig geeignet. Man erhält bei radialer gleichförmiger Einstrahlung die Bedingung für die Kompensation der Absorption durch Konvergenz bei konzentrischen Kugelflächen.

$$\frac{4\pi r^2}{4\pi (r-d)^2} = \frac{J_0}{J_0(1-k'd)} \quad \text{also} \quad r = \frac{d}{1-\sqrt{1-k'd}}. \qquad (7)$$

b) Verwendung von Zylinderflächen ist vorzuziehen.

$$\frac{2\pi r h}{2\pi (r-d) h} = \frac{J_0}{J_0 (1 - k' d)}, \quad \text{also} \quad r = \frac{1}{k'}. \tag{8}$$

Der Radius ist unabhängig von der Intensität J_0 und von d, hängt aber von k' ab und man kann seine Änderung nicht ersetzen durch eine von J_0.

c) Verwendung noch anders gekrümmter Flächen läßt auch eine Berücksichtigung noch höherer Glieder der Formel (4) zu, jedoch dürften diese Flächen, als zu schwierig herstellbar, praktisch nicht in Betracht kommen.

Bei der Verwendung konvergenten Lichtes sind kinetische Messungen ausgeschlossen — wenigstens bei Anwendung von Glasgefäßen, da eine stetig sich ändernde Krümmung hier nicht möglich ist, und sie wäre erforderlich, entsprechend der Änderung von k'.

Die Intensität J_0 wird man zwecks Erlangung recht großer Lichtwirkung groß wählen, doch hat dies, wie Formel (4) und (5) zeigen, keinen Einfluß auf die Anwendbarkeit der besprochenen Methoden.

Als Lichtquellen dienen dann vorteilhaft die sehr konstanten Nernststifte oder Quecksilberlampen. Temperaturkonstanz ist durch doppelseitige Kühlung, insbesondere bei Gasen leicht zu erreichen.

Anmerkungen.

1) Doppelbeleuchtung hat Slator in seiner Arbeit über Chlorierung von Benzol verwendet, jedoch nicht in der Absicht, die Homogenität zu erreichen. Auch galt (5) für seine Lösungen nicht mehr ausreichend.

2) Trautz, Z. phys. Ch. **53.** S. 6. Fußnote. 1905.

Freiburg i. B., Physik. Chem. Institut. 9. IX. 07.

(Eingegangen am 11. September 1907.)

Antwort an Herrn K. Schaum.

Von W. Scheffer.

In dieser Zeitschrift, Bd. V, S. 437, hat Herr Karl Schaum mir vorgeworfen, daß ich in meinen Veröffentlichungen keine Literaturangaben gemacht, besonders die Herren Bellach und Schaum nicht

erwähnt habe. Ich habe absichtlich in den betreffenden Veröffentlichungen gar keine Literaturangaben gemacht, da ich bei der Menge und Zerstreutheit der verschiedenen Abhandlungen nur unter Aufwendung längerer Zeit das Nötige einigermaßen vollständig hätte zusammenbringen können. Die besagten Abhandlungen von mir sind als vorläufige Mitteilungen zu betrachten. Herr Schaum stellt die *Anzahl* der Aufnahmen von Bellach und Schaum der *Anzahl* meiner Aufnahmen gegenüber. Ich möchte hierzu bemerken, daß ich nur einen ganz kleinen Teil meiner Aufnahmen veröffentlicht habe und nur diejenigen, deren Veröffentlichung mir unbedingt nötig erschien. .Ich habe die Anzahl der Illustrationen auf das äußerste beschränkt. Weiter bemerkt Herr Schaum, daß ich nur qualitative Beschreibungen gegeben habe, während Schaum und Bellach eingehende quantitative Untersuchungen gebracht haben.

Ich habe hierzu zu bemerken, daß ich meine Messungen über die verschiedenen Kornformen erst dann veröffentlichen werde, wenn ich die Kurven bringe, die die Gesetzmäßigkeit der Gestaltsveränderungen quantitativ ausdrücken.

Die Zählungen werden ebenso wie die tabellarischen Angaben überflüssig, wenn man charakteristische Bilder nebeneinander stellt. Was die Dickenmessungen angeht, so lehrt ein Blick auf die Querschnittsbilder mehr als alle Tabellen.

Übrigens ist gegen die Dickenmessungen Bellachs manches einzuwenden.

Herr Schaum hat seine Nebeneinanderstellung nicht ganz durchgeführt; er hat versäumt, die *Ergebnisse* der Untersuchungen von Schaum und Bellach sowie diejenigen meiner Untersuchungen nebeneinander zu stellen.

Ich möchte ganz kurz zusammenstellen, was ich an neuen Tatsachen veröffentlicht habe oder mit einer im betreffenden Fall noch nicht angewandten Methode untersucht habe:

1. Querschnitte durch mit Ammoniumpersulfat und Blutlaugensalz abgeschwächte Schichten zeigen, daß die Wirkungsweise des Abschwächers abhängig ist von dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit, mit der er das entwickelte Korn auflöst.

2. Die ersten Anfänge der Entwicklung wurden mikrophotographisch nachgewiesen.

3. Es wurde nachgewiesen, daß die Bildung des entwickelten Kornes außerhalb des Ausgangskornes vor sich geht, und daß das

Ausgangskorn im Innern des schwarzen entwickelten Korns erhalten bleiben kann.

4. Es wurde nachgewiesen, daß die nicht zu Ausgangskörnern gewordenen Bromsilberkörner bei der Entwicklung aufgelöst werden und in veränderter Form das schwarze entwickelte Korn bilden. Geringe Mengen unbelichteten Bromsilbers im Entwickler verlangsamen die Auflösung der Nährkörner.

5. Die schwarzen entwickelten Körner sind einander chemisch und physikalisch sowie morphologisch sehr ähnlich, wenn sie auch das Ergebnis der Entwicklung ganz verschiedener lichtempfindlicher Silbersalze sind.

6. Man hat mindestens drei Kornformen in der belichteten Schicht zu unterscheiden. Ich habe dieselben „Ausgangskörner“, „Nährkörner“ und „schwarze entwickelte“ Körner genannt.

7. Die Abhängigkeit dieser drei Kornformen von der Belichtung wurde festgestellt.

8. Die Abhängigkeit dieser drei Kornformen von den Bedingungen der Entwicklung wurde festgestellt.

9. Die verschiedenen Stadien der Entwicklung wurden an *Querschnitten* untersucht.

10. Die verschiedenen Stadien der Belichtung wurden an *Querschnitten* untersucht.

11. Der Einfluß der Belichtung von Schicht- oder Glasseite wurde an *Querschnitten* untersucht.

12. Es wurde durch *Querschnitte* nachgewiesen, wie die Aufhebung der Solarisationserscheinungen durch Abschwächung mit Blutlaugensalz zustande kommt.

13. Es wurde mikroskopisch nachgewiesen, daß die Größe der schwarzen entwickelten Körner unter sonst gleichen Bedingungen auch vom Kornreichtum der Emulsionsschicht abhängig ist.

14. Ich habe zuerst an *ein und demselben* Korne die Vorgänge der Abschwächung und Verstärkung untersucht, indem ich dieselbe Stelle vor und nach der Abschwächung mikrophotographisch aufnahm. Nur dadurch, daß man *dieselbe* Plattenstelle vor und nach der Behandlung photographiert, kann man nachweisen, wie die Verstärkung und die Abschwächung vor sich geht.

Es lag mir fern, die mir wohlbekannten Untersuchungen der Herren Schaum und Bellach zu übergehen. Sobald ich meine Untersuchungen eingehend und in zusammenhängender Form veröffentliche, werde ich auch der Herren Schaum und Bellach gedenken.

In den obigen 14 Punkten habe ich nur die wesentlichsten Ergebnisse erwähnt, anderes, worüber ich später ausführlich berichten werde, aber unerwähnt gelassen. Es scheint mir, daß die Wissenschaft durch irgendwelche Kontroversen noch nie gefördert worden ist. Nur die möglichst kurze und klare Angabe der gefundenen Tatsachen und Gesetze ist wertvoll.

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

Antwort an Herrn W. Scheffer.

Von Karl Schaum.

Herr W. Scheffer ist der Ansicht, daß man bei „vorläufigen" Abhandlungen auf das Zitieren der älteren Literatur völlig verzichten dürfe, falls diese sehr umfangreich ist; ein solches Verfahren ist aber zum mindesten dann unzulässig, wenn — wie im vorliegenden Fall — weder der vorläufige Charakter der Mitteilungen hervorgehoben, noch das Unterlassen jeglicher Literaturangabe motiviert wird. Herr Scheffer hätte auch ohne „Aufwendung längerer Zeit das Nötige einigermaßen vollständig zusammenbringen können", wenn er auf die sorgfältige Literaturbearbeitung Bellachs hingewiesen hätte; die wenigen inzwischen erschienenen Abhandlungen waren leicht zu nennen. Vor allem aber läßt es sich mit Herrn Scheffers eigenem Standpunkt nicht vereinigen, daß er bei der Wiedergabe seiner Untersuchungen (die in Form „vorläufiger" Mitteilungen in vier Zeitschriften erschienen sind) im „Brit. Journ. of Phot." **1907.** 540, und in der „Chemiker-Ztg." **1907.** 1203, sowie bei seinem Vortrag auf der Dresdener Naturforscherversammlung, dem man doch nicht gut einen „vorläufigen" Charakter zuerkennen kann, andere Autoren nennt (teils sogar bei recht nebensächlichen Dingen), uns aber auch hier gar nicht erwähnt.

Daß auch wir nur die wichtigsten unserer zahlreichen Aufnahmen veröffentlicht haben, was Herr Scheffer zu bezweifeln scheint, ist doch selbstverständlich. Ob unsere quantitativen Feststellungen (Kornzählungen, -messungen usw.), wie Herr Scheffer behauptet,

überflüssig werden, wenn man charakteristische Bilder nebeneinanderstellt, überlasse ich der Beurteilung der Fachgenossen. Was Herr Scheffer später für Messungen und Kurven bringt, ist für mich vorläufig belanglos.

Über die Ergebnisse des Herrn Scheffer und über die unsrigen hatte ich zusammenfassend gesagt: „Die wohlgelungenen Schefferschen Aufnahmen bestätigen im allgemeinen die Versuchsergebnisse von uns und den anderen genannten Forschern, bringen auch einige neue Gesichtspunkte." Herr Scheffer findet, daß ich damit seinen Ergebnissen nicht genügend gerecht geworden bin und bedauert die Unterlassung einer Nebeneinanderstellung. Ich will das deshalb nachholen. (Die Nummern beziehen sich auf Herrn Scheffers vorstehende Übersicht).

Zu 2 und 6.

Scheffer.
(Phot. Rundschau **1907.** 65. 142.)

„Es zeigte sich, daß nur ein gewisser Teil der Körner zu Ausgangskörnern für die Entwicklung wurde. . . . Ein Teil der Körner zeigt keine Spur von Entwicklungskeimen. Die Untersuchung . . . ergab, daß wahrscheinlich die Zahl der Ausgangskörner und die Zahl der nicht an der Entwicklung beteiligten gleich groß ist, reichliche Belichtung vorausgesetzt. Es ist mir nicht gelungen, durch noch so lange Belichtung alle Körner zu Ausgangskörnern zu machen."

Schaum und Bellach.
(Phys. Z. **4.** 4. 177. 1902.
Bellach, Diss. 1903.)

„Die Zahl der (bei 860facher Vergrößerung sichtbaren) Bromsilberkörner in der obersten kornreichen Schicht eines Schleußner-Negativs beträgt 27.10^4 pro 1 qmm." Bei der mikrophotographischen Untersuchung verschieden lange belichteter und entwickelter unfixierter Negativstücke zeigte sich, „daß keineswegs die Körner gleichzeitig im gleichen Betrag reduziert werden; als Extreme zeigen sich solche, welche keinen Beginn einer Reduktion erkennen lassen, und solche, welche sehr rasch in metallisches Silber übergeführt werden." In einem fixierten Negativ von großer Undurchsichtigkeit (Belichtung 2 M. K. S., Entwicklung 110 Sek. mit Eisenoxalat) „beträgt die analoge Silberkornzahl ca. 8.10^4, also etwa $^1/_3$ des oben angegebenen Wertes". „Zahlreiche Partikel entziehen sich also der Entwicklung, was auf die verschiedene Empfindlichkeit (verschiedenen Reifungszustand) der Bromsilberkörner zurückzuführen ist." [Es ist zu beachten, daß nach unseren Beobachtungen beim Reifen ein Teil der Bromsilberkörner wahrscheinlich kristallinisch wird. (S. 5. Bellach, Diss., S. 28.)]

Zu 7 und 10.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß die Anzahl in der Raumeinheit und die topographische Verteilung der Körner in der Schicht von der Belichtungsdauer abhängig ist“.

„Bei konstanter Entwicklungszeit (110 Sek.) und variabler Belichtungsdauer (0,14—1 M. K. S.) ist

a) die Dicke der Silberkornschicht (annähernd),

b) die Kornzahl pro Flächeneinheit der obersten Schicht und

c) die Kornzahl in der Volumeinheit der Schicht

konstant[1]) (ca. 22.10⁴ Körner in einem Prisma von der Basis 1 qmm);

d) die Silberkorngröße

abhängig von der Belichtungsdauer (2 bis 6,2 μ^2 in der obersten Schicht).“

Zu 8 und 9.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß nicht nur die Größe, sondern auch die Anzahl in der Raumeinheit der Schicht und die topographische Verteilung der Körner in derselben von der Entwicklungszeit abhängig ist“.

„Bei konstanter Belichtungsdauer (0,11 M. K. S.) und variabler Entwicklungsdauer (30—100 Sek.) ist

a) die Dicke der Silberkornschicht,

b) die Kornzahl pro Volumeinheit (ca. 11—22.10⁴) und

c) die Korngröße

abhängig von der Entwicklungsdauer (2,6—6,6 μ^2 in der obersten Schicht),

d) die Kornzahl pro Flächeneinheit der obersten Schicht *konstant*.“

Zu 11.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß in allen Fällen die größten Körner in den obersten Teilen der Schicht liegen und daß nicht etwa eine von der Glasseite belichtete Schicht so aussieht, wie eine von der Schichtseite belichtete, auf den Kopf gestellte“.

Plattenstücke, welche unter ganz gleichen Bedingungen von der Schichtseite bzw. von der Glasseite belichtet und gleichmäßig entwickelt usw. waren, unterscheiden sich nur hinsichtlich der Dichte und Silberschichtdicke, nicht aber hinsichtlich der Struktur. (Bellach, Diss., S. 60.)

Die Fachgenossen mögen entscheiden, ob Herr Scheffer bei dieser Übereinstimmung wichtiger Ergebnisse[2]) berechtigt war, bei seinen vorläufigen Mitteilungen unsere Namen nicht zu erwähnen. Zu seinen weiteren Punkten habe ich folgendes zu bemerken.

Punkt 1, 12 und 14 gehören nicht zur Sache, da die betreffenden Ergebnisse gar nicht in den in meiner Reklamation genannten Abhandlungen des Herrn Scheffer stehen.

Punkt 3 enthält unzweifelhaft neue Gesichtspunkte, über deren Tragweite man erst wird urteilen können, wenn Herr Scheffer

nähere Angaben über die Natur der von ihm verwendeten Emulsion und über eventuelle analoge Beobachtungen an den Plattenschichten des Handels gemacht hat.

Bezüglich der Punkte 4—8, besonders 6, muß ich betonen, daß das Vorhandensein von Körnern verschiedenen Verhaltens in Bromsilberemulsionen längst bekannt ist (vgl. Eder, Handb., Bd. III, S. 64); die Bedeutung dieser Tatsache für den Negativprozeß usw. wurde von uns eingehend untersucht (s. oben „Zu 2 und 6"). Während man früher mit den wissenschaftlich definierten Begriffen „gereifte" bzw. „ungereifte" Körner operierte, hat Herr Scheffer die beschreibenden Bezeichnungen „Entwicklungskörner" bzw. „Lösungs-(Nähr-)körner" eingeführt.

Daß die unempfindlichen Körner beim Entwicklungsvorgang in Lösung gehen, und zwar um so schneller, je rascher die Hervorrufung erfolgt, und um so langsamer, je mehr Bromsilber von vornherein im Entwickler gelöst ist, wie Herr Scheffer findet (S. 67, 143), ist auf Grund der von Ostwald, Luther u. a. eingehend erörterten Mechanik des Entwicklungsprozesses durchaus selbstverständlich, ebenso das unter 13 verzeichnete Ergebnis, dessen richtige Deutung Herrn Scheffer auch gelungen ist. Daß Herr Scheffer noch die „schwarzen entwickelten" Körner als besonderen Typus speziell hervorhebt und ihre Unabhängigkeit von der Empfindlichkeit des Silbersalzes betont, muß verwunderlich erscheinen. Hinsichtlich der Untersuchungen des Herrn Scheffer an Querschnitten verweise ich nochmals auf die Arbeiten von Abney, Sheppard und Mees.

Ich bedauere aufrichtig, daß Herr Scheffer mich zu dieser Vergleichung bzw. Kritik herausgefordert hat, die ich bei meiner Reklamation keineswegs „versäumt", sondern durchaus absichtlich im Interesse einer möglichst milden Form unterdrückt hatte. Vielleicht hätte ich überhaupt geschwiegen — was ich mit *einer* Ausnahme innerhalb 11 Jahren bei allen früheren Gelegenheiten zu derartigen Reklamationen getan habe, da ich wirklich nicht zu den Prioritätsquärulanten gehöre, sondern die in Herrn Scheffers Schlußpassus ausgesprochene Meinung teile — wenn es sich nur um mich und nicht gleichzeitig um Herrn Bellach gehandelt hätte, der mit größtem Fleiß und unter erheblichen pekuniären Opfern die Versuche durchgeführt hat.

Ich betone nochmals ausdrücklich — was meine erste Notiz schon erkennen ließ —, daß ich Herrn Scheffers Versuche als technisch sehr vollkommen und als eine wertvolle Bestätigung der

Resultate von Abney, Sheppard, Mees, Bellach und mir ansehe. Wenn Herr Scheffer den Nachweis führen wird, daß die bei ihm unter 3 angeführten Beobachtungen überhaupt typisch für Bromsilberemulsionen sind, werde ich der erste sein, der ihn beglückwünscht.

Anmerkungen.

1) Die Abweichungen zwischen unseren Ergebnissen und denen von Scheffer, Sheppard und Mees erklären sich durch die Kleinheit des von uns (mit Rücksicht auf die Prüfung einer von R. Abegg [Arch. f. wiss. Phot. **I.** 109. 1899] aufgestellten Theorie) gewählten Expositionsintervalles, sowie durch die Größenverschiedenheit der kleinsten mikroskopisch noch wahrgenommenen Körner.

2) Auf die weiteren Resultate unserer Untersuchungen brauche ich hier nicht einzugehen. An der Fortsetzung derselben bin ich leider bisher infolge Mangels geeigneter mikrophotographischer Hilfsmittel verhindert gewesen.

Marburg i. H., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Albert P. Porter, Chicago. Preisliste und Prospekte über optische Apparate (Linsen, Prismen, Gitter u. a.).

Walter Talbot, Berlin. Katalog über Kameras und sämtliche Bedarfsartikel für Negativ- und Positivverfahren.

Spindler & Hoyer, Göttingen. Verzeichnisse luftelektrischer, seismographischer usw. Apparate.

Dr. G. Krebs, Offenbach a. M., Geka-Werke. Preisliste photographischer Präparate (Neuheiten: Panchromatisches Blitzlichtpulver u. a.).

F. Hrdliczka, Wien XVI. Verzeichnis von Platten, Papieren, Präparaten usw. Prospekt über einen rauchlosen Blitzlichtapparat.

Dr. Steeg & Reuter, Homburg v. d. H. Preisliste über optische, speziell kristallographische Präparate.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Fig. 1.

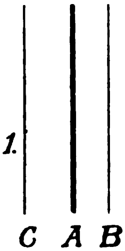


Fig. 2.

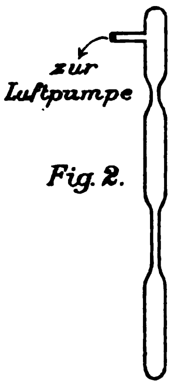


Fig. 3.



Fig. 4.

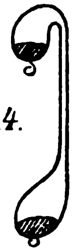


Fig. 5.

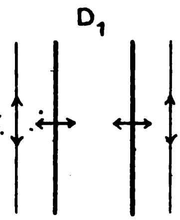


Fig. 6.

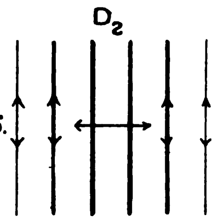


Fig. 7.

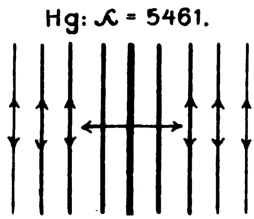


Fig. 8.

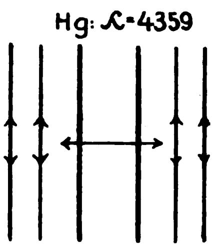


Fig. 9.

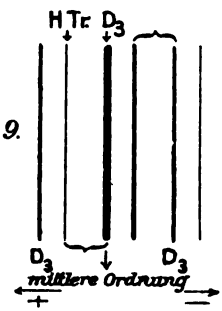


Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.

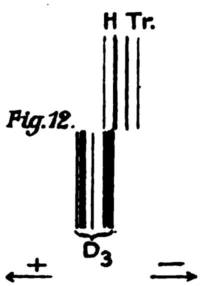


Fig. 13.



Fig. 14.



Fig. 15.

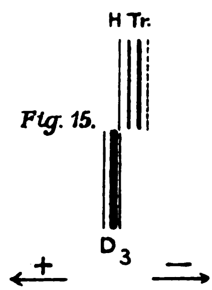


Fig. 16.

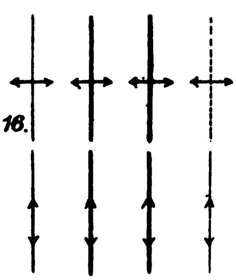


Fig. 17.

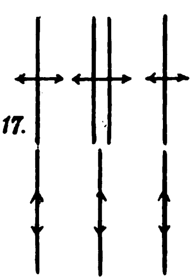
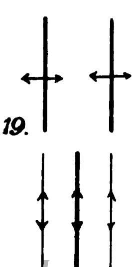


Fig. 18.



Fig. 19.



W. Lohmann.

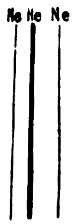


Fig. 20.

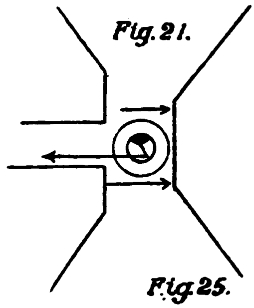
Fig. 21.


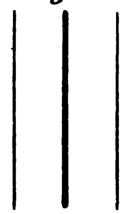
Fig. 22.


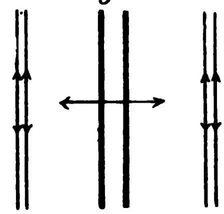
Fig. 23.


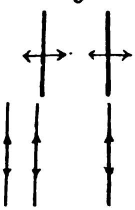
Fig. 24.


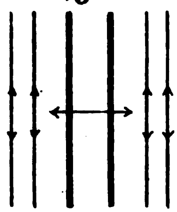
Fig. 25.


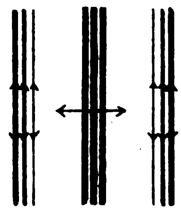
Fig. 26.


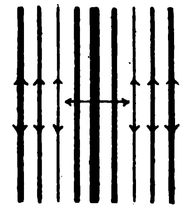
Fig. 27.


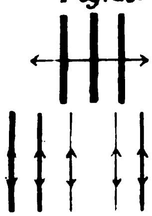
Fig. 28.


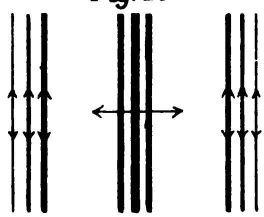
Fig. 29.


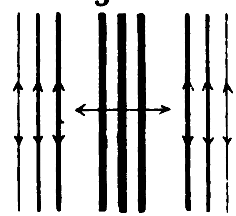
Fig. 30.


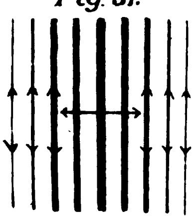
Fig. 31.


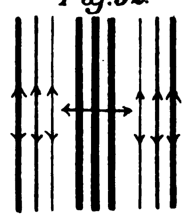
Fig. 32.


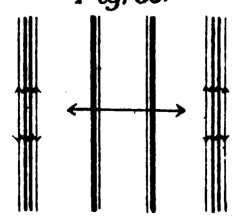
Fig. 33.


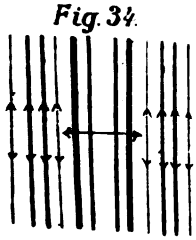
Fig. 34.


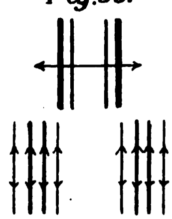
Fig. 35.


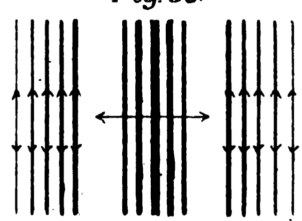
Fig. 36.


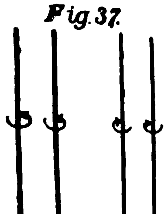
Fig. 37.


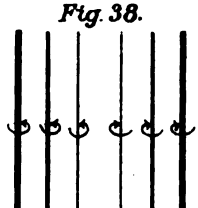
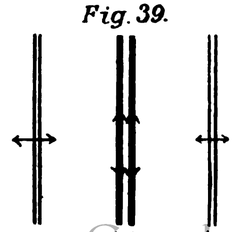
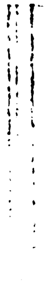
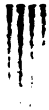
Fig. 38.


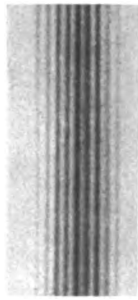
Fig. 39.


W. Lohmann.

Taf. III

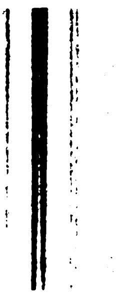

1


2


3

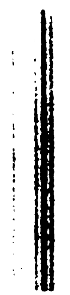

4


5

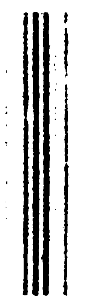

6


7


8

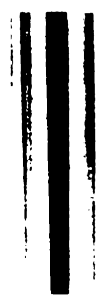

9


10

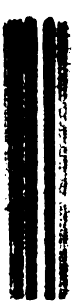

11

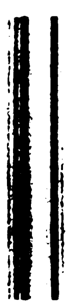

12

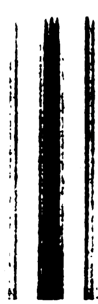

13


14

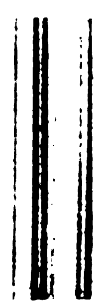

15


16


17


18


19


20

W. Lohmann.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 2.

Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens.

Von W. Lohmann.

(Nach der Inaugural-Dissertation, Halle a. S. 1907.)

(Fortsetzung und Schluß.)

Die Neonlinien.

Die übrigen Gase der Heliumgruppe sind wegen der Schwierigkeit der Darstellung bisher wenig zu spektroskopischen Untersuchungen herangezogen. Ramsay und Travers haben mit bewunderns-wertem Geschick die Trennung der Begleiter des Argons vermittelst fraktionierter Destillation durchgeführt. Eine weit bequemere und geeignetere Methode wendeten Valentiner und Schmidt[24]) an, indem sie die von Dewar beobachtete Absorptionsfähigkeit der Gase an Holzkohle bei tiefen Temperaturen sich zunutze machten.

Neon bietet unter den bisher gefundenen Gasen im gelbroten Teil des Spektrums eine ganze Anzahl von Wellenlängen, welche sich zur Untersuchung verwendbar erwiesen.

Die Herstellung von Neonröhren geschah nach dem oben angegebenen Verfahren durch Trennung des Neon von aus der Luft gewonnenem Argon. Herr Geheimrat Dorn stellte mir in dankenswerter Weise etwa 300 ccm neonhaltiges Argon zur Verfügung.

Von drei hergestellten Röhren wurde eine beträchtlich stärker gefüllt, so daß der Druck sehr hoch sein mußte.

Spektroskopisches Verhalten. Neben dem Neonspektrum ergaben sich die Wasserstofflinien in ziemlich bedeutender Stärke trotz sorgfältigen Ausglühens der ungefüllten Röhren bei mehrfacher Spülung mit trockener Luft. Nach kurzem Gebrauch der Röhren im Magnetfelde verschwanden die Wasserstofflinien jedoch vollständig. Die

Neonlinien traten erst jetzt in ihrer glänzenden Schärfe und Intensität hervor. Andere Verunreinigungen außer einer ganz minimalen Spur von Helium — es war nur die gelbe Linie sehr schwach angedeutet zu sehen — lagen nicht vor. Das kontinuierliche Spektrum, welches Baly [25]) erhalten hat, d. h. das Spektrum, bei dem die Neonlinien auf hellem Hintergrunde erscheinen, ist selbst in der mit höherem Druck hergestellten Röhre nicht erhalten.

Die Neonlinien orientierte ich mit einem kleinen Steinheilschen Spektralapparat nach einer von Herrn Geheimrat Dorn aufgenommenen Wellenlängenkurve. Die Übereinstimmung mit den Balyschen Messungen war in der Hauptsache vortrefflich. Einige Abweichungen müssen Erwähnung finden. Die Linie $\lambda = 6328{,}38$ nach Baly ist nicht vorhanden. Dagegen findet sich bei etwa $\lambda = 6335$ eine sehr starke Linie, deren genauere Lage Herr Geheimrat Dorn mit einem Spektralapparat stärkerer Dispersion zu $6335{,}0_5$ feststellte. Liveing und Dewar [26]) geben die Wellenlänge zu $\lambda = 6334$ an. Die Beobachtungen im Stufengitter geben zu der Annahme einer grünen Doppellinie $\lambda = 5400{,}77$ und $\lambda = 5400{,}50$ keinen Anhalt, wiederum in Einklang mit den Beobachtungen von Liveing und Dewar. Die Intensität dieser Linie übertrifft stark die von Baly angegebene. Die ziemlich intensive, bei $\lambda = 6678$ gelegene Linie, welche sowohl von Baly wie auch von Liveing und Dewar dem Helium zugeschrieben wurde, gehört tatsächlich dem Neon an. Im Stufengitter konnten vermittelst eines Vergleichprismas beide Linien gleichzeitig gesehen und deutlich unterschieden werden. Stellte man das Stufengitter auf gleiche Helligkeit der Neonlinie in zwei Ordnungen ein, so fiel die Heliumlinie, welche in einer Hauptordnung erschien, zwischen die beiden Ordnungen der Neonlinien (Fig. 20). Während die Heliumlinie breit und nicht sehr scharf ist, gleicht die Neonlinie an Feinheit und Schärfe den übrigen Neonlinien. Vor allem unterscheiden sich die beiden Wellenlängen durch ihr Verhalten im Magnetfelde. Die Heliumlinie hat ein normales Triplet ergeben, die Neonlinie trennt sich dagegen in ein Nonet mit inverser Polarisation. Die Wellenlänge dieser neuen Linie scheint mit $\lambda = 6678$ sehr nahe übereinzustimmen.

Außerordentlich stark weichen die Intensitäten der Neonlinien von den Angaben Balys ab. Damit erklärt sich die Tatsache, daß einige der sehr intensiven Wellenlängen Balys von mir nicht untersucht werden konnten, dagegen andere bei Baly schwache Linien beobachtet wurden.

λ nach Baly	I nach Baly	I Verfasser	λ nach Baly	I nach Baly	I Verfasser
5852,65	20	20	6217,50	8	9
5882,04	8	10	6266,66	10	10
5944,91	10	11	6304,99	8	9
5974,73	6	3	6328,38 }	6	—
5975,78	8	9	6335,06 }	—	10
6030,20	10	9	6383,15	8	10
6074,52	10	11	6402,40	10	20
6096,37	10	12	6506,72	6	10
6128,63	8	4	6533,10	4	9
6143,28	10	15	6599,16	4	9
6163,79	10	11	6678	—	9
6182,37	10	4	6717,20	1	9

Das Aussehen der Neonlinien, die Intensität, Schärfe und Feinheit, ist überraschend. Sämtliche Linien haben einfache Struktur; jede Komplikation ist ausgeschlossen. Die außerordentliche Lichtstärke und die hervorragende Schärfe lassen die Neonlinien zur genaueren Bestimmung der Wellenlängen mit Hilfe eines Interferometers sehr geeignet erscheinen.

Magnetisches Verhalten.

Im magnetischen Felde übertreffen die Neonröhren an Haltbarkeit die Heliumröhren bei weitem, sobald der Druck des Gases hoch genug ist.

Sämtliche Untersuchungen und photographischen Aufnahmen wurden mit jener einen Röhre durchgeführt, welche höheren Druck hatte. Nur gegen Ende der beträchtlichen Beanspruchung hatte der Druck nachgelassen, während die andern Röhren bereits nach kurzem Gebrauch versagten.

Die Neonlinien behalten selbst nach längerer Benutzung der Röhren bei den Zerlegungen dieselbe Schärfe und Feinheit, die sie ohne Magnetfeld boten. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den Heliumröhren.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen zusammengestellt. Die Wellenlängen sind der Tabelle von Baly entnommen. Die Trennungen sind gegeben erstens als $\frac{\delta\lambda}{H}$ und ferner in der Skala der Schwingungszahlen, dividiert durch die Feldstärke (λ in Zentimeter ausgedrückt). Die Intensitäten der Komponenten sind für jede Linie relativ zu nehmen; sie stehen zu den Intensitäten der andern Linien in keinem Zusammenhang. Die folgende Kolonne gibt die Anzahl

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ∥ Schwingungen	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ⊥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$ ∥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$ ⊥ Schwingungen	*I*	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungsdauer	Bemerkungen
6717,20		+2,13		−4,70	1	2	45 Min.	
	0		0		2			
		−2,13		+4,70	1			
6678		+3,13		−7,01	3	2	1 Stde. 30 Min.	Bei 8100 Gauß wurde das Nonet erhalten. Fig. 32. Repr. 14.
		+2,60		−5,82	2			
		+2,08		−4,63	1			
	+0,53		−1,19		5			
	0		0		5			
	−0,53		+1,19		5			
		−2,08		+4,63	1			
		−2,60		+5,82	2			
		−3,13		+7,01	3			
6599,16		+2,65		−6,10	2	2	1 Stde. 20 Min.	Quartet bei 3800 Gauß. Sextet bei 7000 Gauß. Fig. 25. Repr. 8.
		+2,06		−4,73	2			
	+0,59		−1,37		4			
	−0,59		+1,37		4			
		−2,06		+4,73	2			
		−2,65		+6,10	2			
6533,10		+1,34		−3,13	1	2	40 Min.	
	0		0		2			
		−1,34		+3,13	1			
6506,72		+2,82		−6,65	2	1	25 Min.	Fig. 31. Repr. 13.
		+2,16		−5,09	3			
		+1,50		−3,53	4			
	+0,66		−1,56		4			
	0		0		6			
	−0,66		+1,56		4			
		−1,50		+3,53	4			
		−2,16		+5,09	3			
		−2,82		+6,65	2			
6402,40		+3,14		−7,65	1	1	10 Min.	In der photographischen Reproduktion erkennt man deutlich die ∥ schwingenden Komponenten. Von den ⊥ schwingenden sind nur je 3 zu sehen. Die Nebenordnungen sind gerade überlagert. Nach Verlöschen der ∥ schwingenden Gruppe konnten die Trennungen weiter überkreuzt werden, so daß der Zerfall in 10 Komponenten deutlich wahrzunehmen ist. Die Aufnahme der Linie wurde bei 15350 Gauß gemacht. Der Beginn der Auflösung in 15 Komponenten ist bei 10600 zu erkennen. Fig. 36. Repr. 18.
		+2,82		−6,88	1			
		+2,50		−6,11	2			
		+2,19		−5,34	3			
		+1,87		−4,57	4			
	+0,63		−1,54		5			
	+0,32		−0,78		5			
	0		0		6			
	−0,32		+0,78		5			
	−0,63		+1,54		5			
		−1,87		+4,57	4			
		−2,19		+5,34	3			
		−2,50		+6,11	2			
		−2,82		+6,88	1			
		−3,14		+7,65	1			
6383,15		+2,70		−6,63	2	2	12 Min.	Die ∥ schwingenden Komponenten fallen mit 2 ⊥ schwingenden zusammen. Fig. 24. Repr. 7.
	+1,38	+1,38	−3,38	−3,38	4—2			
	−1,38	−1,38	+3,38	+3,38	4—2			
		−2,70		+6,63	2			

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ∥ Schwingungen	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ⊥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$ ∥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$ ⊥ Schwingungen	I	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungsdauer	Bemerkungen
$6335{,}0_5$		+3,39		−8,45	2	2	25 Min.	Auf der Photographie werden 2 ⊥ schwingende Komponenten von den entsprechenden ∥ schwingenden verdeckt. Aufgelöst zu sehen bei 6000 Gauß. Fig. 35. Repr. 17.
		+2,72		−6,77	3			
		+2,04		−5,09	3			
		+1,37		−3,41	2			
	+1,35		−3,36		6			
	+0,64		−1,58		3			
	−0,64		+1,58		3			
	−1,35		+3,36		6			
		−1,37		+3,41	2			
		−2,04		+5,09	3			
		−2,72		+6,77	3			
		−3,39		+8,45	2			
6304,99		+2,65		−6,67	1	2	2 Stdn.	Getrennt bei 10200 Gauß. Fig. 30. Repr. 12.
		+2,22		−5,58	2			
		+1,78		−4,48	3			
	+0,44		−1,10		5			
	0		0		5			
	−0,44		+1,10		5			
		−1,78		+4,48	3			
		−2,22		+5,58	2			
		−2,65		+6,67	1			
6266,66		+1,73		−4,40	1	3	30 Min.	
	0		0		2			
		−1,73		+4,40	1			
6217,50		+4,23		−10,95	4	2	1 Stde.	Diese Linie entspricht im äußern Zerfall dem „Satelliten“ $\lambda = 3131{,}95$ des Quecksilberspektrums. Siehe Runge u. Paschen a. a. O. Fig. 28. Repr. 11.
		+2,72		−7,04	3			
		+1,21		−3,13	2			
	+1,51		−3,90		5			
	0		0		5			
	−1,51		+3,90		5			
		−1,21		+3,13	2			
		−2,72		+7,04	3			
		−4,23		+10,95	4			
6163,79		+2,31		−6,07	1	4	30 Min.	Fig. 22. Repr. 5.
	0		0		2			
		−2,31		+6,07	1			
6143,28		+3,08		−8,15	2	2	20 Min.	Bei 6800 Gauß 12 Komponenten sichtbar. Fig. 34. Repr. 16.
		+2,61		−6,91	3			
		+2,14		−5,66	3			
		+1,67		−4,41	2			
	+0,92		−2,45		6			
	+0,44		−1,17		3			
	−0,44		+1,17		3			
	−0,92		+2,45		6			
		−1,67		+4,41	2			
		−2,14		+5,66	3			
		−2,61		+6,91	3			
		−3,08		+8,15	2			

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ∥ Schwingungen	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ⊥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$ ∥ Schwingungen	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^{5}$ ⊥ Schwingungen	I	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungsdauer	Bemerkungen
6096,37		+2,38		−6,41	1	2	30 Min.	Zerfall in Nonet bei 11000 Gauß. Fig. 29. Repr. 10.
		+2,06		−5,54	2			
		+1,74		−4,68	3			
	+0,32		−0,86		3			
	0		0		6			
	−0,32		+0,86		3			
		−1,74		+4,68	3			
		−2,06		+5,54	2			
		−2,38		+6,41	1			
6074,52		+2,52		−6,80	1	3	25 Min.	
	0	0	0	0	2			
		−2,52		+6,80	1			
6030,20		+1,13		−3,10	2	2	1 Stde. 30 Min.	Die Linie liefert in schwachen Feldern ein Triplet, bei 9000 Gauß ein Quartet, bei 15300 Gauß erst ein Sextet. Fig. 23 u. 39. Repr. 6, siehe Erklärungen der Repr.
		+0,87		−2,42	2			
	+0,25		−0,68		4			
	−0,25		+0,68		4			
		−0,87		+2,42	2			
		−1,13		+3,10	2			
5975,78		+3,33		−9,34	3	1	2 Stdn.	Das Nonet entspricht dem der grünen Quecksilberlinie λ = 5461, abgesehen von der Intensitätsverteilung. Fig. 27. Repr. 9.
		+2,50		−7,00	2			
		+1,67		−4,67	1			
	+0,83		−2,34		4			
	0		0		6			
	−0,83		+2,34		4			
		−1,67		+4,67	1			
		−2,50		+7,00	2			
		−3,33		+9,34	3			
5944,91		+2,68		−7,58	1	1	35 Min.	Die Linie ist schwer zu photographieren, da die feinere Trennung in 12 Komponenten gegenüber der anfänglich bandartig auftretenden Triplettrennung gering ist. Fig. 33. Repr. 15.
		+2,32		−6,58	2			
		+1,97		−5,58	2			
		+1,62		−4,58	1			
	+0,65		−1,83		4			
	+0,29		−0,83		1			
	−0,29		+0,83		1			
	−0,65		+1,83		4			
		−1,62		+4,58	1			
		−1,97		+5,58	2			
		−2,32		+6,58	2			
		−2,68		+7,58	1			
5882,04		+2,75		−7,92	3	1	1 Stde.	Die Linie trennt sich nur sehr langsam. Der feinere Zerfall konnte nur geschätzt werden. Photographische Anfnahmen bereiteten große Schwierigkeiten, da der endgültige Zerfall infolge der Überlagerung der Nebenordnungen ein starkes Magnetfeld verlangte und die Linie sehr lichtschwach ist. Nonet bei 11500 Gauß sichtbar. Fig. 26.
		+2,48		−7,14	2			
		+2,22		−6,38	1			
	+0,27		−0,77		5			
	0		0		5			
	−0,27		+0,77		5			
		−2,22		+6,38	1			
		−2,48		+7,14	2			
		−2,75		+7,92	3			

λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$ ∥ Schwingungen	⊥	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$ ∥ Schwingungen	⊥	I	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungsdauer	Bemerkungen
5852,65	0	+1,62	0	−4,74	1	5	12 Min.	
					2			
		−1,62		+4,74	1			
5401	0	+1,90	0	−6,50	1	1	1 Stde. 25 Min.	
					2			
		−1,90		+6,50	1			

der photographischen Aufnahmen, die zu den Messungen verwertet wurden. Weiter ist die Expositionsdauer der Aufnahmen angegeben. Unter „Bemerkungen" findet man neben spezielleren Angaben die Bezeichnung der die Zerlegung charakterisierenden Zeichnung und photographischen Reproduktion. Es mag aber zugleich auf die besonderen Erläuterungen für die Reproduktionen (S. 56) verwiesen werden.

Das Nächstliegende ist, nachzusehen, ob durch die untersuchten Trennungen eine Einteilung des Neonspektrums in Serien ermöglicht wird. Da aber Serienlinien in einem derart begrenzten Spektralbereich gewöhnlich nicht auftreten, so ist von vornherein die Wahrscheinlichkeit nicht sehr groß, zwei Linien derselben Serie zu erhalten. Eigentlich stimmen unter den Zerlegungen $\left(\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\right)$ nur diejenigen zweier Wellenlängen überein, nämlich die Triplets von $\lambda = 5853$ und $\lambda = 6717$. Die Bedeutung dieser Tatsache wird später klar werden. Unter den komplizierten Trennungen kommt keine Wiederholung desselben Typus vor. Der quantitative Zerfall ist für die verschiedene Trennungen in 6 wie auch in 9 und 12 Komponenten vollkommen verschieden.

Dagegen ergibt sich eine sehr interessante Beziehung zwischen den einzelnen komplizierten Zerlegungen. Runge[27]) hat aus den Messungen in Übereinstimmung mit seinen eigenen Untersuchungen der Serienlinien des Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg und einiger Wellenlängen von Cu, Ag, Al, Tl, Ba, Ra die Eigentümlichkeit abgeleitet, daß bei den hier vorliegenden komplizierten Trennungen im Magnetfelde die Abstände der einzelnen Komponenten von der ursprünglichen Wellenlänge aus gerechnet Vielfache eines aliquoten Teils des normalen Abstands $a = \frac{\delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{H}{4\pi c}\, e/m \left(\frac{e}{m} =\right.$ Verhältnis von Ladung zu Trägheit des emittierenden Elektrons,

H = Feldstärke, c = Lichtgeschwindigkeit) sind, wobei bisher die Teile $^a/_2$, $^a/_3$, $^a/_4$, $^a/_5$, $^a/_6$, $^a/_7$, $^a/_{11}$, $^a/_{12}$ sicher beobachtet wurden und zwar im Neonspektrum alle mit Ausnahme von $^a/_3$ (Typus von D_1 und D_2). Wie mir scheint, drücken sich aber die Tripletkomponenten von $\lambda = 6533{,}10$ und $\lambda = 6163{,}79$ durch $2\,^a/_3$ und $4\,^a/_3$, d. i. 3,08 und 6,16 einigermaßen gut aus.

Nach meinen Messungen ist nämlich als normaler Abstand $a = 4{,}63$ anzusetzen, und daraus folgt $e/m = 1{,}75 \cdot 10^7$, während die Messungen von Runge und Paschen beim Quecksilber und den andern untersuchten Elementen zu $e/m = 1{,}69 \cdot 10^7$ führen, wenn man als Magnetfeldbestimmungen diejenigen von Färber[16]) zugrunde legt. Mein Ergebnis fällt somit sehr genau in die Richtung der von Weiß und Cotton[28]) angestellten Nachprüfungen der Färberschen Messungen. (Abweichung hier wie dort von Färber 3,5 % im gleichen Sinne.) Es ist jetzt auch klar, daß die beiden übereinstimmenden Triplets von $\lambda = 5852$ und $\lambda = 6717$ offenbar als die normalen Triplets anzusehen sind.

Ein Urteil über die Einteilung des Neonspektrums in Serien ergiebt sich also durch die Beobachtungen noch nicht. Dazu müßten weitere Linien im grünen, blauen und violetten Teile untersucht werden. Die Lichtschwäche jener Linien gestattet leider keine bestimmten Aussagen. Es kann nur bei einer Reihe von Linien ein komplizierter Zerfall vermutet werden. Die gelbgrünen Linien $\lambda = 5764{,}54$ und $\lambda = 5820{,}29$ geben Triplets, die sich in stärkeren Feldern zu Nonets lösen. $\lambda = 5343{,}41$ scheint eine zwölffache Zerlegung zu liefern, während die benachbarte Wellenlänge $\lambda = 5341{,}25$ sich anfangs in ein Triplet trennt, welches weiter in 9 bzw. 15 Linien zerfallen kann. Genaueres ist nicht festzustellen. Die übrigen Linien des Neonspektrums lassen auch Vermutungen nicht zu.

Die Erscheinungen der Neonlinien im Magnetfelde überraschen durch eine große Mannigfaltigkeit. Die neue Intensitätsverteilung des Nonets, welche schon die gelbe Quecksilberlinie $\lambda = 5769$ zeigte, tritt hier besonders hervor. Bei den zwölffachen Trennungen fällt vor allem die Zerlegung der parallel schwingenden Komponenten und ihre Intensitätsverteilung auf. Die Zerlegung von $\lambda = 6402{,}40$ in 15 Komponenten stellt die Trennung einer Linie dar, welche bisher die höchste Zahl von Komponenten aufweist. Nur Runge und Paschen haben ähnlich komplizierte Trennungen gefunden. Im Quecksilberspektrum bietet nach ihrer Angabe der „Satellit“ $\lambda = 3663{,}46$ der ersten Nebenserie einen 13fachen und $\lambda = 3655{,}0$ einen 14fachen

Zerfall. Dabei hat die Zerlegung von $\lambda = 3663{,}46$ Ähnlichkeit mit den Typen der 12fachen Trennungen der Neonlinien und tatsächlich sind auch nur 12 Komponenten auf der beigegebenen Reproduktion deutlich zu erkennen.

Die Ergänzung des 14fachen Zerfalls auf einen 18fachen ist aber wohl etwas weitgehend. Damit würden jedoch die drei Typen der „Satelliten" von a_1, wobei nach Runge[35]) unter a_1 Linien der ersten Nebenserie des Quecksilberspektrums zu verstehen sind, in übersichtlicher Weise den Zerfall in 12, 9 und 18 Linien geben, d. h. jede Komponente des normalen Triplets würde sich weiter in 4, 3 und 6 Komponenten lösen.

Die *Untersuchung der Neonlinien parallel zu den Kraftlinien* liefert endgültig den Beweis, daß die Trennungen der auftretenden zirkularpolarisierten Dubletgruppen mit den senkrechten Schwingungen bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien übereinstimmen. Okularbeobachtung zeigte, daß bei sämtlichen komplizierten Zerlegungen dies Verhalten zutraf. Photographisch ist das durch die Aufnahmen der Linien $\lambda = 6217{,}50$ und $\lambda = 6383{,}15$ nachgewiesen.

Die quantitative Übereinstimmung wurde an folgenden Linien gezeigt:

	Beobachtungen ‖ Kraftlinien					Beobachtungen ⊥ Kraftlinien ⊥ Schwingungen als Vergleich	
λ	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$	I	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungsdauer	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$
6266,66	+ 1,77 − 1,77	− 4,51 + 4,51		3	20 Min.	+ 1,73 − 1,73	− 4,40 + 4,40
6163,79	+ 2,33 − 2,33	− 6,14 + 6,14		2	25 Min.	+ 2,31 − 2,31	− 6,07 + 6,07
6074,25	+ 2,54 − 2,54	− 6,84 + 6,84		3	20 Min.	+ 2,52 − 2,52	− 6,80 + 6,80
5852,65	+ 1,63 − 1,63	− 4,75 + 4,75		3	18 Min.	+ 1,62 − 1,62	− 4,74 + 4,74
6217,50	+ 4,30 + 2,77 + 1,24 − 1,24 − 2,77 − 4,30	− 11,11 − 7,16 − 3,21 + 3,21 + 7,16 + 11,11	3 2 1 1 2 3	1	1 Stde.	+ 4,23 + 2,72 + 1,21 − 1,21 − 2,72 − 4,23	− 10,95 − 7,04 − 3,13 + 3,13 + 7,04 + 10,95

Zu $\lambda = 6217{,}50$ siehe Fig. 38 und 28 und Repr. 20 und 11. $\lambda = 6383{,}15$ wurde nur photographisch aufgenommen, nicht ausge-

messen, weil der Abstand der Ordnungen nicht erhalten werden konnte. Fig. 37. Repr. 19.

Es mag noch eine Störung erwähnt werden, die bei diesen Beobachtungen auftrat und auf welche bereits bei den Heliumlinien aufmerksam gemacht wurde. Neben den zirkularpolarisierten Gruppen trat eine *Andeutung* einer Gruppe von Linien auf, welche vollkommen den parallel schwingenden Komponenten bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien entsprach. Durch Reflexion im Innern der leuchtenden Kapillare wurde ein Teil des senkrecht zu den Kraftlinien austretenden Lichts mit in den Apparat geworfen. Das Schema des Lichtwegs ist in der Fig. 21 gegeben. Die ebene Polarisation dieses Lichts konnte nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Störung gibt einen weiteren sicheren Beweis, daß der Zerfall der Spektrallinien senkrecht wie parallel zu den Kraftlinien, was die Dubletgruppen betrifft, qualitativ wie quantitativ ein vollkommen analoger ist. Die Andeutung der mittleren Gruppe von Komponenten ergänzte die zirkularpolarisierten Dubletgruppen zu dem Bilde, welches sich bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien ergab.

Bei den Trennungen der Neonlinien ist endlich noch allgemein zu bemerken, daß Abweichungen vom normalen Verhalten nicht auftreten. Alle untersuchten Linien liefern Trennungen in Triplet = ($\perp$ Kraftlinien) oder in Dubletgruppen ($\parallel$ Kraftlinien). Jede dieser Gruppen kann aus 1, 2, 3, 4 oder 5 Komponenten bestehen. Alle Gruppen eines Zerfalls besitzten die gleiche Anzahl von Komponenten, wenn auch die Art der Trennungen wie bei den 6- und 12fachen Zerlegungen für die parallel und senkrecht schwingenden Gruppen verschieden sein kann. Bestehen die Zerlegungen aus einer ungeraden Anzahl von Komponenten (9 und 15 Linien), so sind die Arten der Trennung für alle Gruppen gleich.

Die Intensitätsverteilung der Komponenten ist stets symmetrisch zur ursprünglichen Linie. Unregelmäßigkeiten kommen hierbei nicht vor, so daß die Angaben von Runge und Paschen für die Quecksilberlinien wahrscheinlich bei vielen Wellenlängen durch Störungen von Trabanten beeinflußt sind, wie das sicher für $\lambda = 5461$ und $\lambda = 4359$ zutrifft.

Die Kryptonlinien.

Zu meiner Verfügung standen einige Kryptonröhren, welche von Herrn Dr. R. Schmidt im hiesigen Institut hergestellt waren.

Die Intensität der Kryptonlinien, selbst der grünen und gelben Linie, reicht längst nicht an die der Neonlinien heran. Außerdem verschwindet das Gas bei längerer Beanspruchung der Röhren durch die leichte Zerstäubung der Elektroden sehr schnell. Durch 2- und $2\,^1/_2$ stündige Expositionen gelang es, die grüne und gelbe Kryptonlinie gerade noch auf der photographischen Platte zu erhalten. Die Trennung ist für jede Linie ein Triplet.

λ	H	$\frac{\delta\lambda}{H}\cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}\cdot 10^5$
		+ 1,73	− 5,03
5871,12	7550	0	0
		− 1,73	+ 5,03
		+ 2,04	− 6,73
5570,50	7570	0	0
		− 2,04	+ 6,73

Von den übrigen Kryptonlinien des ersten wie des zweiten Kryptonspektrums läßt sich nur aussagen, daß nach Okularbeobachtungen auch hier komplizierte Trennungen für eine Anzahl von Linien vorzuliegen scheinen. Im zweiten Kryptonspektrum tritt eine große Menge blauer Linien auf, die mit der Intensität der grünen und und gelben Linie wetteifern können. Das Zeemanphänomen ist aber hier nicht zu verfolgen, da die Komponenten diffus verbreitert erscheinen.

Xenon, nach den Untersuchungen von R. Schmidt[30]) wahrscheinlich aus einem Gemisch mehrerer Gase bestehend, ist zur Beobachtung im Magnetfelde ganz ungeeignet. Die Linien sind zu lichtschwach; die Haltbarkeit der Röhren ist zu gering.

Auch Argon ist wegen der Lichtschwäche der Linien nicht gut zu untersuchen. Die rote Linie $\lambda = 6966$ wurde ebenso wie von Michelson[11]) als Triplet erhalten. Messungen waren Michelson wie mir nicht möglich.

Die rote Wasserstofflinie $\lambda = 6563$ ist im Stufengitter doppelt, zu breit und zu verwaschen, als daß ein sicheres Urteil über den Zerfall gegeben werden könnte. Die Trennung in ein Triplet nach Lord Blythwood und H. S. Allen[31]) mag richtig sein.

VI. Verwendbarkeit der verschiedenen optischen Apparate hoher Dispersion für die Untersuchung des Zeemanphänomens.

Am Ende der Untersuchungen erscheint es wert, einige Betrachtungen über die Anwendungsfähigkeit der verschiedenen optischen Dispersionsapparate anzustellen.

Das *Rowlandgitter* hat den neueren Interferenzapparaten gegenüber den Nachteil, daß die geringere Dispersion sehr hohe Anforderungen an die Leistungen des Elektromagneten stellt. Wie sich gezeigt hat, liegt die Möglichkeit vor, daß eine letzte Zerlegung einer sich langsam trennenden Linie nicht erhalten wird. Die Untersuchung von Gasen in *Geißlerröhren* ist wegen der Notwendigkeit, starke Magnetfelder anzuwenden, ausgeschlossen. Dagegen findet sich ein großer Vorteil in der Aufnahme des ganzen Spektrums unter den gleichen Bedingungen. Außerdem ist der ultraviolette Strahlenbereich nur mit Hilfe des Konkavgitters zu untersuchen.

Das *Interferometer* von Michelson hat für die Untersuchungen des Zeemanphänomens wohl nur Anspruch auf historisches Interesse, weil Michelson es war, welcher neben Preston zuerst auf die komplizierten Trennungen hingewiesen hat.

Die *Untersuchungen* mit dem *Stufengitter* erfordern zunächst geeignete Lichtquellen, d. h. die Forderung des Stufengitters liegt in der Schärfe und Feinheit der zu untersuchenden Spektrallinien. In solchen Fällen leistet der Apparat, wie die vorliegende Arbeit zeigt, im sichtbaren Teil des Spektrums vorzügliche Dienste. Nur vermöge des starken Auflösungsvermögens in Kombination mit der großen Lichtstärke des Apparats ist es möglich, das Verhalten verdünnter Gase in Geißlerröhren zu untersuchen und schon bei niederen Feldstärken komplizierte Trennungen, wie z. B. in 9, 12 und 15 Komponenten zu erhalten. Der direkt zu beobachtende Zerfall erleichtert die Erkennung der Verhältnisse und wird stets einen nicht zu unterschätzenden Vorzug gegenüber andern Interferenzapparaten bilden. Die merkwürdigen Erscheinungen, welche bei der gelben Heliumlinie vorliegen, werden kaum mit andern Apparaten zu verfolgen sein.

Neuerdings haben Gehrcke und v. Baeyer[5]) Untersuchungen über das Zeemanphänomen mit dem Plattenspektroskop nach der Methode der gekreuzten Platten angestellt. Die für die Untersuchungen verwendeten Platten ergeben mehr als das Doppelte des Auflösungsvermögens des vorliegenden Stufengitters. Mit diesem Vorteil des Apparats aber verbindet sich die Unannehmlichkeit der geringen Lichtintensität, welche auch noch nach den getroffenen Verbesserungen[5]) sehr erheblich sein muß. Mit dem Plattenspektroskop wurden noch Trabanten erhalten, welche das Stufengitter infolge seines nicht ausreichenden Auflösungsvermögens nicht zu trennen erlaubt, während andrerseits die Lichtschwäche nicht gestattet,

einige von Janicki[1]) mit dem Stufengitter gefundene Trabanten festzustellen. Außerdem scheint im Magnetfelde eine geringe Diffusität der zu untersuchenden Spektrallinien die Aufnahme der Zerlegung zu erschweren. Es ist den Beobachtern noch nicht gelungen, das Nonet von Hg $\lambda = 5461$ und das Sextet von Hg $\lambda = 4359$ zu erhalten. Und gerade die geringe Lichtintensität und die Diffusität der meisten Lichtquellen sind die störenden Begleiterscheinungen des Zeemanphänomens, so daß die Untersuchungen mit dem Plattenspektroskop vor allem bei den Metallinien auf große Schwierigkeiten stoßen werden.

Auch beim Interferometer wird die Lichtintensität zu beträchtlich sein müssen, um Erfolg zu erzielen.

Das Stufengitter erweist sich daher unter den zuletzt genannten neueren Interferenzapparaten als der geeignetste für die Untersuchung des Zeemaneffekts.

Schlußbetrachtungen.

Als Beitrag zu den Untersuchungen des Zeemanphänomens bietet die vorliegende Arbeit eine Fülle neuen Materials.

Es ergab sich zunächst wieder in jedem Falle, darauf ist außer bei den gelben Quecksilberlinien nicht näher hingewiesen, Proportionalität der Trennung mit der Stärke des Magnetfeldes. Die Übereinstimmung der Zerlegungen in den beiden Richtungen des Effekts ist in der vorliegenden Allgemeinheit noch nicht durchgeführt worden, auch mit dem Rowlandgitter nicht so leicht möglich nachzuweisen. Die eigenartigen Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind bisher noch nicht klar erkannt.

Die früher beobachteten Zerlegungen der Natrium- und Quecksilberlinien konnten bestätigt werden, und dazu stellte sich für Hg $\lambda = 5769$ ein komplizierterer Zerfall heraus als die Trennung in ein Triplet, welche bisher von Michelson, Blythwood und Marchant, Runge und Paschen beobachtet war.

Die Einfachheit der Zerlegungen der Heliumlinien (unter Ausschluß der Trabanten) ist gleich überraschend wie die Mannigfaltigeit der Trennungen im Neonspektrum. Den Metallinien gegenüber zeichnet sich das Verhalten der Neonlinien dadurch aus, daß nur ein normales Verhalten bei der Trennung vorliegt, d. h. nur Zerlegungen in 3×1, 3×2, 3×3, 3×4 und 3×5 Komponenten auftreten. In den Metallspektren sind aber, wie schon erwähnt, auch

Linien gefunden, deren Zerlegungen aus 5, 7 und 8 Komponenten bestehen und damit sich der Einteilung in drei Gruppen von Komponenten nicht fügen.

Nach den gemachten Erfahrungen ist es sehr leicht möglich, daß manche dieser Zerlegungen auf unzulänglichen Beobachtungen beruhen. Vor allem scheint das auch bei manchen der umfassenden Untersuchungen von Purvis der Fall zu sein. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß Runge und Paschen als Zerlegung des Satelliten der ersten Nebenserie von Cu, Ag, Al, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra lediglich für den Satelliten von Tl und Ba 8 Komponenten erhalten. Bei den entsprechenden Wellenlängen der andern Elemente konnten nur einzelne Komponenten festgestellt werden, so daß die Vermutung nahe liegt, daß vielleicht auch der achtfache Zerfall nicht die vollständige Zerlegung vorstellt, was bei der geringeren Lichtintensität der in Frage kommenden Spektrallinien zulässig wäre. Außerdem fällt bei der Einordnung dieser Zerlegung in das aufgestellte Gesetz der Vielfachen aliquoter Teile des Normalabstands eine Unregelmäßigkeit auf. Während bei allen komplizierten Trennungen die Abstände der Komponenten gleicher elektrischer Schwingungen stets gleiche Vielfache des aliquoten Teils darstellen, so trifft das für die senkrechten Schwingungen in diesem Falle nicht zu. Die Differenz zwischen den senkrechten Schwingungen ist einmal $2 . {}^{a}/_{5}$ und dann $3 . {}^{a}/_{5}$. Nur bei $\lambda = 3655$ im Quecksilberspektrum ist etwas ähnliches für die parallelen Schwingungen gefunden (Differenz $6 . {}^{a}/_{11}$; $4 . {}^{a}/_{11}$). Da bei der Beobachtung der gelben Cu-Linie $\lambda = 5700{,}4$ welche nach Runge und Paschen [1]) dem Satelliten gleich zerfällt, sich im Stufengitter unter günstigen Bedingungen vier parallele Schwingungen ergaben, so erscheint es nicht völlig ausgeschlossen, die Trennung des Satelliten auf eine zwölffache Zerlegung zu ergänzen. Die vier parallelen Schwingungen konnten allerdings beim „Satelliten", der im Cu- und Ag-Spektrum beobachtet wurde, zunächst noch nicht wegen der Schwierigkeit der Untersuchung gesehen werden. Im Stufengitter ist der „Satellit" nur gleichzeitig mit der Hauptlinie, von dieser nicht getrennt zu erhalten. (Das Bild der beiden Linien entspricht ungefähr der Fig. 20). Die Untersuchungen scheinen nur unter den allergünstigsten Bedingungen einen Erfolg zu versprechen.[32])

Es hat zunächst den Anschein, als ob bei den Metallinien die komplizierten Trennungen vereinzelter sind. Die weitestgehenden

Trennungen bieten die gleichwertigen, einander vollkommen entsprechenden Nonets der Linien

$$\begin{aligned} \text{Hg}\ \lambda &= 5461, \\ \text{Cd}\ \lambda &= 5086, \\ \text{Zn}\ \lambda &= 4811, \\ \text{Mg}\ \lambda &= 5184, \end{aligned}$$

welche außerordentlich leicht zerfallen. Höhere Trennungen sind außer beim Quecksilber noch nicht erhalten.

Zu den Untersuchungen der Metallspektra haben bisher nur die Rowlandgitter gedient, da die Herstellung geeigneter Lichtquellen für andere Apparate zu große Schwierigkeiten bietet und die Untersuchung des ultravioletten Spektralbereichs nur durch diesen Apparat ermöglicht wird. Es ist nun sicher zweifelhaft, ob überhaupt bei den Metallen weniger komplizierte Trennungen vorliegen, oder aber, ob die geringere Dispersion des Rowlandgitters neben der Unschärfe und Diffusität der Linien nicht gestattet, den letzten Zerfall zu erhalten. Zweifellos ist nach den neueren Untersuchungen von Purvis zu erwarten, daß hinter der Diffusität der Komponenten von Triplets und Quartets, welche stark betont wird, weitere Trennungen verborgen sind. Die komplizierten Trennungen in 12 und 15 Komponenten werden, falls sie in Metallspektren auftreten sollten, nur sehr schwierig zu erkennen sein. Die Leistungsfähigkeit des Rowlandgitters scheint mit der Anwendung stärkster magnetischer Kräfte (über 40000 Gauß) an einer Grenze angekommen zu sein, die vielleicht nur noch durch eine Verfeinerung der Lichtquellen überschritten werden kann. Da die Homogenität der Strahlung für erfolgreiche Untersuchungen mit den neueren Interferenzapparaten, dem Stufengitter sowohl als auch dem Plattenspektroskop, entscheidend ist, so wird die Lösung dieser Frage in Zukunft von größter Wichtigkeit sein.

Solange man nicht eine vollkommen einwandfreie Lichtquelle in Verbindung mit stark auflösenden Apparaten und starken magnetischen Feldern für die Untersuchungen des Zeemanphänomens benutzt, wird man den Ergebnissen kaum endgültige Berechtigung zuschreiben können. Hinter jeder Diffusität der Zerlegungen ist voraussichtlich eine Besonderheit zu erwarten. Gerade derartige Erscheinungen, welche gewöhnlich an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegen, zu untersuchen, schließt große Schwierigkeiten ein.

Diese zu beseitigen und die Grenzfälle sicher zu klären, muß das Bestreben weiterer Untersuchungen sein.

Die hervorragende Bedeutung des Zeemanphänomens ist nicht zu verkennen. Der Elektronentheorie von A. H. Lorentz brachten die Untersuchungen Zeemans eine glänzende Bestätigung, wenn auch die komplizierten Trennungen sich bisher noch nicht in befriedigender Weise erklären ließen. Sicher ist, das einem derartig emittierenden Molekül oder Atom ein komplizierter Bau zugeschrieben werden muß. In der Klärung dieser Fragen wird das Zeemanphänomen wohl eine größere Rolle spielen. Die große Verschiedenheit des Zeemaneffektes läßt darauf schließen, daß die einzelnen Spektrallinien von Atomen verschiedenen Baues ausgesandt werden, wobei die gefundene Gesetzmäßigkeit des Effekts mehr als bisher zu berücksichtigen sein wird. Der Zusammenhang der magnetischen Trennung der Spektrallinien mit den Gesetzmäßigkeiten in den Spektren (Serienlinien, Verbreiterung und Druckverschiebung der Linien, Dopplereffekt in den Kanalstrahlen) ist außerordentlich wertvoll, so daß es zu wünschen ist, eine möglichst große Zahl von Spektrallinien exakten Untersuchungen zu unterwerfen.

Erklärung der photographischen Reproduktionen.

Die Reproduktionen (Taf. III, siehe Heft 1) sind in vier- bis fünffacher Vergrößerung der Negative ohne Verstärkung oder irgendwelche Retouche wiedergegeben. Die Tafel ist als Heliogravüre hergestellt.

Aus den Intensitätsangaben der Komponenten (siehe S. 44—47) geht bereits hervor, daß stets einige sehr schwache Komponenten unter den komplizierten Trennungen vorkommen. So sind z. B. bei den Nonets in den Reproduktionen gewöhnlich nur 7 Komponenten zu erkennen. Die Feinheiten der Negative gehen in der Wiedergabe etwas verloren. Aus diesem Grunde erscheinen auch die Zerlegungen in 12 Komponenten längst nicht so klar, wie sie sich auf den Negativen finden. Auch hier sind zum Teil die äußersten Komponenten nur angedeutet zu erkennen.

Es ist vor allem darauf hinzuweisen, daß bei einigen Zerlegungen auch die Komponenten der Nebenordnungen der Hauptlinie sehr intensiv auftreten; diese sind natürlich von dem eigentlichen Zerfall abzusondern. Zur Erleichterung der Betrachtung sind daher in den Figuren 5—8, 22—39 Abbildungen der Zerlegungen beigegeben.

1. $D_1 : \lambda = 5896$. (Fig. 5.) Quartet. Aufgenommen bei 6420 Gauß. Belichtungsdauer 1 Stunde.
2. $D_2 : \lambda = 5890$. (Fig. 6.) Sextet. Die sechs Komponenten sind deutlich zu erkennen. 9390 Gauß. 2 Stunden.
3. Hg : $\lambda = 5461$. (Fig. 7.) Nonet. Alle Komponenten deutlich. 12360 Gauß. 20 Minuten.

Die Aufnahmen 2. und 3. sind bei Beginn der Überlagerung der Zerlegung mit den Nebenordnungen gemacht.

4. Hg : $\lambda = 4359$. (Fig. 8.) Sextet. Alle Linien sichtbar. 6750 Gauß. 8 Minuten.
5. Ne : $\lambda = 6163{,}79$. (Fig. 22.) Triplet. 8210 Gauß. 18 Minuten. Die im oberen Teil der Reproduktion auftretenden schwachen Linien haben mit der magnetischen Trennung nichts zu tun. Dieselben rühren von unscharfer Einstellung her.
6. Ne : $\lambda = 6030{,}20$. (Fig. 23.) Sextet. Diese Linie ist schwer photographisch aufzunehmen. Die Zerlegung in ein Sextet findet erst bei 15300 Gauß statt. Die Aufnahme ist bei 11150 Gauß gemacht, es ist also noch nicht das Sextet, sondern nur ein Quartet zu erkennen, d. h. die beiden senkrechten Schwingungen haben sich noch nicht zu einem Quartet gelöst. Die Reproduktion scheint allerdings ein Sextet zu geben, da die Linie in zwei Ordnungen aufgenommen ist, so daß die beiden mittleren stärkeren Linien die noch nicht ganz gelösten senkrechten Schwingungen zweier verschiedener Ordnungen bilden. Die parallelen Schwingungen, je zwei Komponenten in jeder Ordnung, sind gut auf der Aufnahme zu erkennen. (Siehe Fig. 39.) Belichtungsdauer 1 Stunde 30 Minuten.
7. Ne : $\lambda = 6383{,}15$. (Fig. 24.) Sextet. Die beiden parallelen Schwingungen fallen mit den beiden innern der senkrecht schwingenden Komponenten zusammen, daher die starke Intensität. Von den äußern senkrecht schwingenden Komponenten ist die linke nur sehr schwach sichtbar. 9000 Gauß. 15 Minuten.
8. Ne : $\lambda = 6599{,}06$. (Fig. 25.) Sextet. 10780 Gauß. 1 Stunde 30 Minuten.
9. Ne : $\lambda = 5975{,}78$. (Fig. 27.) Nonet. 7300 Gauß. 2 Stunden 35 Minuten. Inverse Intensitätsverteilung. Sieben Komponenten sichtbar.
10. Ne : $\lambda = 6096{,}37$. (Fig. 29.) Nonet. Normale Intensität. Sieben und mehr Komponenten erkennbar. Die Reproduktion scheint ein inverses Nonet wiederzugeben. Das trifft aber nicht zu, da die Nebenordnungen die Trennungen der Hauptlinie überkreuzt haben. Es war nicht möglich, die Linien in andrer Weise vollständig aufgelöst auf der photographischen Platte zu erhalten. 18500 Gauß. 1 Stunde.
11. Ne : $\lambda = 6217{,}50$. (Fig. 28.) Nonet. Invers. Sieben Komponenten sichtbar. Zwei senkrecht schwingende werden von den äußern parallel schwingenden verdeckt. 5710 Gauß. 1 Stunde 40 Minuten.
12. Ne : $\lambda = 6304{,}99$. (Fig. 30.) Nonet. Normal. Sieben, für ein geübtes Auge oben neun Komponenten sichtbar. 11370 Gauß. 2 Stunden.
13. Ne : $\lambda = 6506{,}72$. (Fig. 31.) Nonet. Normal. Sieben Komponenten sichtbar. 9950 Gauß. 2 Stunden.
14. Ne : $\lambda = 6678$. (Fig. 32.) Nonet. Invers. Neun Komponenten zu erkennen. 10450 Gauß. 1 Stunde 30 Minuten.
15. Ne : $\lambda = 5944{,}91$. (Fig. 33.) Zwölf Komponenten. Die Photographie ist so

aufgenommen, daß die Trennungen der Nebenordnungen gerade aufeinander fallen. Eine andre Möglichkeit, die Linie zerlegt aufzunehmen, lag nicht vor. Die Trennung der seitlichen Gruppen von der ursprünglichen Linie ist sehr stark, ehe sich die einzelnen Komponenten aus dem bandartig verbreiterten Komplex lösen. 12760 Gauß. 35 Minuten. Im obern Teil der Reproduktion sind auch die äußersten Komponenten, also im ganzen zwölf, gerade noch zu erkennen.

16. Ne : λ = 6143,28. (Fig. 34.) Zwölf Komponenten. Hier sind die Komponenten gut zu erkennen. Diese Aufnahme gibt den besten Überblick über die Zerlegungen in zwölf Komponenten. Die Komponenten der Nebenordnungen sind zu eliminieren. 9300 Gauß. 20 Minuten.

17. Ne : λ = 6335,0₅. (Fig. 35.) Zwölf Komponenten. Die Trennung in die einzelnen Komponenten erfolgt sehr schnell, die Trennung der seitlichen Gruppen von der ursprünglichen Linie ist dagegen nicht sehr stark. Die beiden innersten Komponenten der senkrechten Schwingungen fallen mit den äußern Komponenten der parallelen Schwingungen nahe zusammen, so daß 10 Komponenten zu erkennen sein müßten. Eine scharfe Beobachtung bestätigt auch in der Reproduktion das Verhalten. Die Komponenten der Nebenordnungen sind zum Teil noch schwach angedeutet. 8420 Gauß. 25 Minuten.

18. Ne : λ = 6402,40. (Fig. 36.) Fünfzehn Komponenten. Auch diese Trennung kann nur erhalten werden, wenn die Nebenordnungen sich gerade überdecken. Man erkennt in der Reproduktion die fünf parallel schwingenden Komponenten sehr leicht. Von den seitlichen sind die drei stärksten, d. h. die der ungestörten Linie am nächsten gelegenen, deutlich zu erkennen. 15350 Ganß. 8 Minuten.

Während die bisherigen Reproduktionen Aufnahmen des Zeemaneffekts senkrecht zu den Kraftlinien liefern, zeigen die letzten beiden Abbildungen Aufnahmen parallel den Kraftlinien.

19. Ne : λ = 6383,15. (Fig. 37.) Quartet. 5360 Gauß. 10 Minuten. Diese Komponenten entsprechen den senkrechten Schwingungen der Reproduktion 7. Die stärkere Intensität der mittleren Komponenten ist folgerichtig verschwunden. Nur scheinbar sind die mittlern Linien etwas stärker, da sie dem Maximum der Lichtintensität im Stufengitter näher liegen.

20. Ne : λ = 6217,50. (Fig. 38.) Sextet. 5380 Gauß. 1 Stunde. Die Zerlegung ist mit der Reproduktion 11 zu vergleichen. Die drei starken Mittellinien fehlen hier, dagegen sind die Komponenten gerade noch zu erkennen, welche den schwächsten Komponenten der senkrechten Schwingungen entsprechen und in der Reproduktion 11, da überlagert, nicht zu sehen sind.

Eine Vorveröffentlichung dieser Arbeit findet sich in der Phys. Z. 7. 809—811, 1906.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1905 bis Oktober 1906 im Physikalischen Institut der Universität Halle a. S.

durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn, bin ich für die liebenswürdige Unterstützung und die fördernde Beratung bei der Arbeit zu größtem Danke verpflichtet.

Anmerkungen.

1) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1902; Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1902. 380—386, 720—730; 1904. 417—425.

2) H. Becquerel et H. Deslandres, C. R. **127.** 18—24. 1898.

3) J. E. Purvis, Proc. of the Cambr. Phil. Soc. **13.** 82—91. 325—353. 1905/6; **14.** 41—84. 217—227. 1906/7; Trans. of the Cambr. Phil. Soc. **20.** 193—214. 1906.

4) L. Janicki, Ann. d. Phys. **19.** 36—79. 1906.

5) E. Gehrcke und O. v. Baeyer, Ann. d. Phys. IV. **20.** 269—292. 1906; Phys. Zeitschr. **7.** 905—907. 1906. — O. v. Baeyer, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. **9**/4. 1907.

6) W. Voigt, Wied. Ann. **68.** 353—364. 1899.

7) P. Zeeman, Zittingsversl. Akad. Amsterdam. **8.** 328—331. 1899.

8) A. A Michelson, Astrophys. Journ. **8.** 36—47. 1898.

9) H. Dubois, Ann. d. Phys. IV. **I.** 199. 1900; Zeitschr. f. Instrumententk. **19.** 357—364. 1899.

10) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 10. Aufl. 490—495. Leipzig, Teubner, 1905.

11) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **8.** 36—47. 1898.

12) E. Warburg, Wied. Ann. **40.** 1—17. 1890.

13) Bereits Secchi (C. R. **70.** 431—433. 1870) und Chantard (C. R. **81.** 75—77. 1875) weisen auf diese Erscheinung hin.

14) Lord Blythwood and Dr. E. W. Marchant, Phil. Mag. (5) **49.** 384 bis 403. 1900.

15) A. Gray and W. Stewart, R. A. Houstoun and D. B. Mc. Quistan, Proc. Roy. Soc. **72.** 16—21. 1904.

16) A. Färber, Ann. d. Phys. IV. **9.** 886—898. 1902.

17) J. Stark, Physik. Zeitschr. **7.** 249—251. 1906; Ann. d. Phys. **21.** 401 bis 456, 457—461, 462—469. 1906.

18) J. Stark und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21.** 470—482. 1906.

19) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 1902. 560.

20) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **45.** 348—356. 1898 und Astrophys. Journ. **7.** 131—138. 1896.

21) P. G. Nutting, Astrophys. Journ. **23.** 64—78. 1906; **24.** 111—124. 1906.

22) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **11.** 685—703. 1906.

23) C. Runge und F. Paschen, Astrophys. Journ. **3.** 4—28. 1896.

24) S. Valentiner und R. Schmidt, Ann. d. Phys. IV. **18.** 187—197. 1905.

25) E. C. C. Baly, Phil. Trans. **202.** 183. 1904.

26) S. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **67.** 467—474. 1901.

27) C. Runge, Phys. Zeitschr. **8.** 232—237. 1907.

28) P. Weiss et A. Cotton, C. R. **144.** 130—131. 1907.

29) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 1902.

30) R. Schmidt, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. **8.** 277—282. 1906.

31) Lord Blythwood and H. S. Allen, Nature (London). **65.** 79. 1901.

32) Näheres über die Untersuchung von Metallinien im Stufengitter findet sich in einer später erscheinenden Arbeit von Hartmann.

Zur Vervollständigung seien noch die neuesten Arbeiten über das Zeemanphänomen angeführt, welche während der Drucklegung erschienen sind und nicht mehr haben verwertet werden können. Durch diese Untersuchungen sind wenige Kleinigkeiten des Textes unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten.

J. E. Purvis, Phys. Zeitschr. **8.** 594—600. 1907.

W. Miller, Ann. d. Phys. **IV.** 24. 105—136. 1907.

A. Stettenheimer, Ann. d. Phys. **IV.** 24. 384—396.

(Eingegangen am 20. September 1907.)

Über die sogenannten Moserstrahlen.

Von Elisabeth Légrády.

Sozusagen seit der Kenntnis der Photographie befaßten sich zahlreiche Forscher mit der Wirkung, welche organische, sowie manche anorganische Körper auf die lichtempfindliche Platte *im Dunkeln* üben, ohne sich jedoch betreffs der Bedingungen oder gar der Ursache dieser Wirkung verständigen zu können. Es wurde aber festgestellt, daß eine Reihe anorganischer Körper: Metalle, Hydrogensuperoxyd, Ozon u. a., ferner auch organische: Holz, Papier, Harze und Terpene auf die photographische Platte im Dunkeln dieselbe Wirkung üben wie das Licht, in dem das Silberbromid an den der Wirkung ausgesetzten Stellen mit den sogen. Entwicklern reduzierbar wird.

Die ersten Forscher, die sich mit dieser Erscheinung befaßten, wie Moser,[1]) Nièpce de St. Victor,[2]) später Laborde und angesichts der Versuche des letzteren auch Foucault waren der Meinung, daß diese Wirkung durch unsichtbare Lichtstrahlen hervorgebracht werde.

Die späteren, wie Pellat[3]) und Colson[4]) schreiben die Wirkung der Metalle Metalldämpfen zu — nach der Bekanntmachung der Becquerelstrahlen bekehrt sich allerdings auch Pellat zur Theorie der unsichtbaren Lichtstrahlen.

Im Jahre 1898 entdeckt Russel eine große Ähnlichkeit der Wirkung der Metalle und der organischen Körper indem er feststellt, daß die Körper, welche die Wirkung der Metalle hindurchlassen oder zurück-

halten, sich der Wirkung der organischen Körper gegenüber in derselben Weise verhalten. Daraus schließt Russel auf eine Analogie der Wirkung, ohne indessen ihrer Ursache näher zu treten.

In dieser Hinsicht ist die Studie Lengyels [5]) wahrlich epochemachend: er weist auf die chemische Wirkung hin, in welche die Metalle mit dem Wassergehalt der Luft notwendig treten müssen, und wirft die Frage auf, ob nicht der so entstandene Wasserstoff die photographische Wirkung verursacht.

Durch Lengyel auf den chemischen Prozeß zwischen Metall und Feuchtigkeit aufmerksam gemacht, untersucht Russell die Erscheinung in dieser Hinsicht, und erklärt im Jahre 1899,[6]) daß die photographische Wirkung der Metalle und der organische Körper auf die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen sei, welch H_2O_2 aus dem Sauerstoff der Luft und dem Wasserstoff entstanden, welcher frei wird, indem die Metalle das in der Luft enthaltene Wasser zersetzen.

Blaas und Czermák [7]) finden neuerdings, daß die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte Strahlenwirkung sei.

Kahlbaum und Steffens behaupten hingegen,[8]) daß nur von einer wirklichen, unter dem Einflusse der Gravitation stehenden Emanation die Rede sein könne.

Piltschikoff[9]) schreibt die Wirkung den sogen. Moserstrahlen zu.

Um mir Klarheit in der Frage zu verschaffen, stellte ich in der dunklen Kammer eine licht- und luftdicht schließende Kassette auf, die mit zwei üblichen gasführenden Glasröhrchen versehen war. Durch das sorgsam verhängte Fensterchen, welches in die Türe der dunklen Kammer geschnitten war, verband ich das eine gasführende Röhrchen mit dem, vor der Türe stehenden Gasentwickler, das zweite mit einem kurzen, gebogenen Glasrohr, das in konzentrierte Schwefelsäure tauchte. Fürs erste legte ich einige photographische Platten mit der empfindlichen Schicht nach oben gekehrt in die Kassette, legte auf jede Platte ein dünnes Glasscheibchen — mikroskopische Deckgläser — und führte nun erst gereinigte, trockene Luft, dann ebensolchen Wasserstoff und endlich Stickstoff in die Kassette und zwar je 10—12 Stunden lang. Das Ergebnis war bei allen dasselbe: sie bewiesen sich vollkommen wirkungslos. Auf den entwickelten Platten erschien das Bild des Deckgläschens — nach Carey Lea [10]) gibt auch der Druck ein latentes Bild — um einen Schatten *dunkler* als der unbedeckte Teil der Platte.

Nun untersuchte ich auf analoge Weise, ob die Metalle selbst in reinen, trockenen Gasen auf die Platte wirken können. In die Kassette kamen erst fünf photographische Platten, mit der empfindlichen Seite nach oben gekehrt. Über die ganze Reihe legte ich zwei dünn (auf 2 mm) ausgezogene Glasstäbchen und auf diese, in die Mitte jeder Platte ein Metallstückchen und zwar: Al-, Cd-, Cu-, Mg- und Zn-Stückchen, alle glänzend frisch poliert. Auf die Metallstückchen kamen neue, wieder 2 mm dicke, in U-Form gebogene Glasstäbchen und auf diese, der Lage der unteren Platten entsprechend, je eine photographische Platte mit der lichtempfindlichen Seite nach unten gekehrt. Auf diese Weise lag unter und über jedem Metallstückchen, in derselben Entfernung (2 mm) eine photographische Platte mit der empfindlichen Seite dem Metall zugekehrt. Nachdem ich nun die Kassette in der üblichen Weise (mit Stahlklammern) geschlossen und auch mit dem schwarzen Tuche bedeckt hatte, führte ich zwölf Stunden lang sorgfältig gereinigten, und getrockneten Stickstoff in die Kassette und entwickelte dann die Platten. Es zeigte sich aber nicht die geringste Spur von einem Bilde. Dasselbe Resultat ergab sich auch aus einem analogen Versuch mit gereinigter, trockener Luft. Wenn nun die Metalle infolge einer Strahlung an und für sich auf die Platte wirkten, müßte die Wirkung auch in trockener Luft und trockenem Stickstoff eintreten. Ebenso müßten Metalldämpfe, so dieselben der wirksame Agent — ihre Wirkung in trockenen Gasen beibehalten.

Nun wiederholte ich den Versuch mit denselben, frisch polierten Metallstückchen, doch stellte ich in die Kassette auch zwei, mit destilliertem Wasser gefüllte Schalen und führte die Luft aus der Devilleflasche, nachdem ich sie mit Kaliumhypermanganatlösung gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet, wieder in destilliertes Wasser und erst so in die Kassette. Nach Entwicklung der Platten fand sich ein gutes Bild des Mg, ein schwächeres, doch unverkennbares des Zn und Cd. Die Wirkung konnte allerdings ebenso dem entstandenen Wasserstoff, wie etwaigem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden.

Als ich nun aber den analogen Versuch mit in Kaliumpermanganatlösung gereinigtem, über Phosphorpentoxyd getrocknetem und dann in destilliertes Wasser geführtem Stickstoff anstellte, fand sich eine vielfach verstärkte Wirkung: Mg, Zn, Cd und Al gaben ein recht scharfes, starkes Bild, Cu allein blieb völlig wirkungslos. Dieses Resultat aber spricht schon gegen die Wasserstoffsuperoxyd-

theorie, da doch das Vorhandensein des Stickstoffs wohl die Entwicklung des Wasserstoffs, nicht aber die des Wasserstoffsuperoxyds befördert, besonders wenn wir bedenken, daß Luft und somit auch Sauerstoff, soweit es menschenmöglich, ausgeschlossen gewesen.

Derselbe Versuch mit Wasserstoff — nassem sowie auch trocknem — zeigte eine noch stärkere Wirkung; nur Cu blieb wieder unwirksam. Nun ist es aber undenkbar, daß ohne Sauerstoff, in reiner Wasserstoffströmung aus Wasser Wasserstoffsuperoxyd entstehen könnte, dennoch stellte ich noch einen Versuch, nunmehr mit strengem Ausschluß von Nässe an. Ich nahm eine viel kleinere, ebenfalls luft- und lichtdicht schließende Kassette, ließ je ein Stückchen glänzend poliertes Cd und Zn 48 Stunden über Phosphorpentoxyd liegen, so auch die photographischen Platten und die Glasstäbchen. Auch in die Kassette stellte ich zwei Schalen mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Nach Verlauf dieser Zeit legte ich mit der Zange die photographischen Platten mit den Metallstückchen und Glasstäbchen in der gewohnten Weise in die Kassette, schloß diese mit den Stahlklammern (an die aufeinander liegenden Ränder der beiden Kassettenhälften schmiegten sich Kautschukplatten) und ließ 12 Stunden lang in Kaliumpermanganatlösung gewaschenen, über Phosphorpentoxyd sorglichst getrockneten Wasserstoff in die Kassette strömen. Nach Entwicklung der Platten fand sich darauf das scharfe Bild der Metallstückchen.

Somit muß angenommen werden, daß die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte nicht der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds zuzuschreiben sei, denn dieselben wirkten in reinem, trockenen Wasserstoff stark auf die Platte, wobei Luft und Wasser, soweit es menschenmöglich, ausgeschlossen gewesen. Da nun aber der Wasserstoff selbst, wie ich gesehen, auf die photographische Platte absolut nicht wirkt, blieb kein anderer Gedanke, als daß dieser wirksame Wasserstoff ein anderer sei: kein molekulärer, sondern *ionisierter* Wasserstoff.

Ist aber diese Folgerung richtig, so muß loser Platinschwamm, der, wie ich mich überzeugte, in Luftatmosphäre gar keine Wirkung auf die photographische Platte ausübt, in Wasserstoffatmosphäre stark auf dieselbe einwirken.

Aus feinem Platindrahtgeflecht bog ich ein kleines Schiffchen zurecht, goß Ammoniumchloroplatinat hinein und hielt es in die Bunsenflamme. Nachdem es sorgsam durchglüht war, legte ich es in ein großes, mit reinem, trocknen Stickstoff gefülltes Glas, das ich

dann bedeckt in die dunkle Kammer trug. Hier legte ich das Schiffchen, ganz wie die Metallstücke in den früheren Versuchen, mit Einschub der Glasstäbchen zwischen zwei photographische Platten. Währenddessen — und auch schon eine Stunde früher — ließ ich unausgesetzt gereinigten und getrockneten Stickstoff in die Kassette strömen. Wie in dem vorangehenden Versuch, hatte ich auch jetzt alles getan, um jedwede Nässe vollständig zu beseitigen. Nachdem ich die Kassette mit den Klammern verschlossen, ließ ich noch zwei Stunden lang Stickstoff hineinströmen, und öffnete erst dann den Wasserstoffentwickler, der mit derselben Reihe der Wasch- und Trockenapparate wie der Stickstoffentwickler, durch ein **T**-Rohr verbunden war. Das andere Ende des **T**-Rohres mündete in den Stickstoffentwickler. So konnte der Versuch ohne Explosion vollführt werden. Nachdem der Wasserstoff sechs Stunden lang in die Kassette geströmt, ließ ich eine Stunde lang Stickstoff nachströmen und entwickelte dann die Platten. Auf beiden Platten fand sich das scharfe schwarze Bild des Platinschiffchens, inmitten eines größeren schwarzen Fleckens mit diffusen Rändern.

Ebenso, nur etwas weniger stark, wirkte ein Palladiumblättchen, das ich bei der Wasserelektrolyse als Kathode funktionieren ließ, das also mit Wasserstoff gesättigt war, nachher mit destilliertem Wasser abspülte und über Phosphorpentoxyd trocknen ließ. Dasselbe Pd-Blättchen erwies sich als absolut unwirksam, nachdem ich es in die Flamme gehalten und auskühlen ließ.

Somit halte ich für bewiesen, daß die Wirkung der Metalle — so wie es Lengyel behauptet — auf das Entstehen von Wasserstoff zurückzuführen sei, welch Wasserstoff in statu nascendi, also wohl in ionisiertem Zustande auf die empfindliche Platte den Lichtstrahlen ähnlich einwirkt. Außerdem aber besitzen die Metalle unzweifelhaft in nicht geringem Maße die Eigenschaft Gase zu ionisieren, da sie in Wasserstoffatmosphäre ihr deutliches Bild auf der Platte hervorrufen.

Es bot sich nun die Frage, ob der ionisierte Wasserstoff durch Strahlung auf die Platte wirke. Auf ein größeres, glänzend poliertes Zn-Stück legte ich in der dunklen Kammer auf ein **U**-förmig gebogenes 15 mm dickes Glasstäbchen ein dünnes α-Glimmerblättchen und darauf, auf einem 2 mm dicken Glasstäbchen ein größeres β-Glimmerblättchen, das aber noch immer kleiner war, als das Zn-Stück selbst. In die Mitte des β-Blättchens hatte ich ein Fenster geschnitten und zwar schnitt ich es bedeutend kleiner als das α-Blättchen, welches zwischen dem Fenster und dem Zn-Stückchen

lag. Unmittelbar auf das β-Blättchen legte ich eine photographische Platte, mit der empfindlichen Seite nach unten, also dem Zn-Stück zugekehrt. Das Ganze stellte ich in meine lichtdichte Kassette und ließ 24 Stunden lang reinen, nassen Stickstoff in dieselbe strömen. Nach Entwicklung der Platte fand sich in dem dunklen Bild des Zn-Stückes das weiße des β-Blättchens und in der Mitte dieses das dunkle Bild der hineingeschnittenen Öffnung. Daraus geht hervor, daß die Metalle selbst keinesfalls durch Strahlen auf die Platte wirken können, denn ihre Wirkung (wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt habe) geht wohl durch Papier, Gelatine, Tuch usw. aber weder durch Glas, noch durch Glimmer. Eine Wirkung aber, die sich mit Umgehung eines für sie undurchdringlichen Hindernisses bestätigt, kann keine Strahlenwirkung genannt werden.

So müssen wir denn annehmen, daß der ionisierte Wasserstoff auf noch unbekannte Weise auf die lichtempfindliche Platte wirkt, — oder, daß die Wasserstoffionen Strahlen besitzen, die auf die Platte wirken — oder aber, daß solche Strahlen, vielleicht Funken in dem Augenblick entstehen, da sich die Wasserstoffionen zu Molekülen verbinden. (Nach Bloch [11]) besitzen alle Gasionen ultraviolette Lichtstrahlen).

Auch wäre zu bedenken, ob die von Strutt,[12]) Mc. Lennan und Burton,[13]) Borgman Afanassjew [14]) und endlich R. Norman Campbell [15]) wahrgenommene Wirkung der Metalle auf das Elektroskop nicht auch auf dieselbe Ursache: auf das Entstehen von ionisiertem Wasserstoff zurückzuführen sei. Jedenfalls habe ich in keinem der Werke der erwähnten Forscher eine Andeutung darüber gefunden, daß sie bestrebt gewesen, der chemischen Aktion der untersuchten Metalle mit der Nässe der Luft vorzubeugen.

Wie mehrere Forscher: Briançon, Kahlbaum u. a. fand auch ich öfters lichte, weiße Bilder und habe mich nach recht zahlreichen Versuchen von folgendem überzeugt: lichte Bilder entstehen immer nur auf der *unter* dem Metall angebrachten Platte. Nie sah ich ein solches auf der oberen Platte. Die Metalle, die in nassem Stickstoff einmal lichte Bilder gaben, zeichneten sich abermals in nassem Stickstoff wieder und immer wieder nur in lichten Bildern auf die untere Platte, zur selben Zeit gaben sie oft ein dunkles auf der über sie gelegten photographischen Platte. Die Ränder des lichten Bildes sind immer scharf gezeichnet, nie diffus, wie die des dunklen Bildes — auch sind die Bilder immer gleichmäßig licht, d. h. man

findet keine Fleckchen und Striche (die Bilder der Vertiefungen und Ritze des Metallstückes) wie im dunklen Bilde. Ich ließ ein pyramidenförmig geschnittenes Cadmiumstückchen auf die Platte wirken in nasser Stickstoffatmosphäre — und fand, daß das helle Bild immer dem Grund der Pyramide entsprach, einerlei ob sie der Platte mit diesem, oder mit der Spitze zugekehrt war. Das helle Bild kam auch dann unverändert zustande, wenn über dem Metall keine photographische Platte angebracht war.

Einmal hatte ich auf zwei Platten dieselbe Aufnahme einer unserer Donaubrücken gemacht, und habe dann die Platten mit dem latenten Bilde in der gewohnten Weise unter und über einem Cadmiumstücken angebracht in der dunklen Kammer 10 Stunden in nasser Stickstoffatmosphäre liegen lassen. Als ich sie dann entwickelte, fand ich auf der über dem Cadmium gelegenen Platte im Negativ des Himmels das noch dunklere Bild des Cadmiumstückchens, während auf der unteren Platte keine Spur des erwarteten lichten Bildes zu sehen war. (Auch dieses wäre im Negativ des Himmels erschienen).

Die Erscheinung der hellen Bilder, obwohl sie ganz regelmäßig ist — mangelt jeder Erklärung und ich kann nur noch hinzufügen, daß mein Platingeflechtschiffchen mit dem Platinschwamm in Stickstoffatmosphäre nach zehnstündiger Exposition auf die obere Platte gar nicht wirkte, während auf der unteren sein scharfes, helles Bild erschien. Sollten die hellen Bilder von ionisiertem Stickstoff herrühren?

Nach oben und unten gaben schwarze Bilder: Al, Mg, Ni und Zn.

Nach oben dunkle, nach unten helle: Ag, Cd, Mn und Pb.

Nach oben gab kein Bild, nach unten ein helles: Bi, Cr, Sb, Se und Sn.

Auf die obere Platte zeichnete sich schwarz, während auf der unteren kein Bild enstand: Co.

Völlig unwirksam sind Au, Cu, Fe und Pt.

Auch Hg, dessen Wirkung ich nur nach oben untersuchen konnte, war wirkungslos.

Die Wirkung dieser Metalle untersuchte ich zum Schluß — nachdem ich die Ursache der Wirkung wie beschrieben, festgestellt hatte — in gewöhnlicher Luft, die ich nur durch Kaliumhypermanganatlösung gereinigt trocknete und dann durch ein mit destilliertem Wasser gefülltes Waschglas in die Kassette führte. Ich exponierte 3—6 Tage lang, doch Al, Mg, Cd, Zn und Pb geben

schon binnen 10—12 Stunden ein gutes Bild. Ist die Platte weiter als 6 mm von dem Metallstück entfernt, so entsteht gar kein Bild mehr. Die Wirkung geht durch Tuch, Papier und Gelatine, aber nicht durch Glas und Glimmer.

Zusammenfassung.

1. Die Metalle an und für sich üben keine Wirkung auf die lichtempfindliche Platte.

2. Ihre Wirkung wird durch Vorhandensein der Nässe bedingt; Vorhandensein von Stickstoff verstärkt die Wirkung.

3. Die Ursache der Wirkung ist das Entstehen von ionisiertem Wasserstoff, und nicht von Wasserstoffsuperoxyd oder gar von Metalldämpfen.

4. In Wasserstoffatmosphäre ionisieren die Metalle den Wasserstoff.

5. Die Wirkung der Metalle auf die lichtempfindliche Platte kann nicht von Strahlen herrühren, die von der Oberfläche der Metalle ausgehen.

6. Manche Metalle geben zweierlei Bilder, doch bleibt die Wirkung desselben Metalles in derselben Gasatmosphäre immer ein- und dieselbe.

Die beschriebenen Versuche habe ich im II. chemischen Institut der Budapester Ungarischen königl. wissensch. Universität im Jahre 1906 angestellt und ergreife mit Freuden die Gelegenheit dem leitenden Professor desselben, seiner Hochgeboren, Herrn Ministerialrat Dr. Béla v. Lengyel für seine wertvollen und gütigen Ratschläge auch hier meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Poggendorffs Ann. **56.** 177.
2) C. r. **58.** 741 und **59.** 1001.
3) Beibl. **20.** 768.
4) C. r. **123.** 49.
5) Magyar chem. folyóirat. **5.** 2—3. füzet.
6) Proc. of the Roy. Soc. **64.** 409.
7) Phys. Zeitschr. **5.** 363.
8) Phys. Zeitschr. **6.** 53.
9) Phys. Zeitschr. **7.** 69.
10) Phil. Mag. 1892. 42.
11) Annalen der Physik. **17.** 375.

12) Phil. Mag. **5.** 680—85.
13) Phil. Mag. **5.** 699.
14) Auszug: Chem. Centralbl. 1905/II. 380.
15) Phil. Mag. **9.** 531.

Budapest, den 26. Juli 1907.

(Eingegangen am 15. September 1907.)

Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme.

Von H. Kayser.

L. Puccianti, welchem die Spektroskopie eine große Zahl interessanter Untersuchungen verdankt, hat kürzlich eine Arbeit[1]) veröffentlicht, in welcher er Widersprüche zwischen Angaben von Lenard und Li Fo Ki aufklären will. Da des letzteren Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, und ich die Resultate veröffentlichte[2]), erlaube ich mir, einige Bemerkungen dazu zu machen.

Lenard hatte angegeben, wenn man eine mit Natriumdampf gespeiste Flamme oder Bogen in einem Spektroskop ohne Spalt betrachte, so daß man an Stelle der Na-Linien die Bilder der Lichtquelle erhält, so zeigten diese Bilder folgendes: 1. Jedes Bild stelle eine Hohlflamme dar, daher seien die Ränder heller, die Mitte dunkler. 2. Die Hohlflammen der Hauptserie seien am größten, die der ersten Nebenserie kleiner, die der zweiten Nebenserie noch kleiner. Daraus sei der Schluß zu ziehen, daß verschiedene ineinander steckende Schichten vorhanden seien, die nur je eine Serie aussenden, die äußerste Schicht die Hauptserie, die nach innen folgende die erste Nebenserie, die folgende die zweite.

Bei Wiederholung der Versuche konnte ich 1. Hohlflammen überhaupt nicht sehen, 2. zeigten sich die Flammenbilder von verschiedener Größe. Aber durchaus nicht alle Bilder derselben Serie haben die gleiche Größe, sondern die Größe nimmt mit der Ordnungszahl ab. Nach Lenard müßte man also konsequent nicht drei verschiedene Schichten annehmen, sondern so viele, als Linien vorhanden sind. — Da mit der Ordnungszahl die Intensität in jeder

---

[1]) L. Puccianti, Nuovo Cimento (5) **14.** 1907. 14.
[2]) H. Kayser, Ztschr. f. wiss. Photogr. 5. 1907. 181—183.

Serie abnimmt, da Runge und ich die Namen Hauptserie, erste und zweite Nebenserie gewählt haben, um die abnehmende Intensität zu bezeichnen, sieht man leicht, daß sich die Größe der Bilder nach der Intensität ordnet. Ich bin daher von der Annahme ausgegangen, daß die Intensität allein die Größe des Bildes bedingt. Da der Bogen im Kern am heißesten ist und den dichtesten Dampf enthält, muß die Intensität jeder Linie (die vom ganzen Bogen emittiert wird) von innen nach außen abnehmen. Je größer die absolute Intensität jeder Linie ist, desto weiter nach außen wird sie sichtbar oder bei gegebener Expositionszeit photographierbar sein.

Zur Entscheidung der Frage, welche Annahme richtig ist, kann man an zwei Wege denken: 1. Man untersucht, ob die Bilder wirklich hohlen Flammenschichten entsprechen; 2. man untersucht, ob die Bilder in den verschiedenen Linien eine bestimmte unveränderliche Größe besitzen.

Ich halte die erste Methode für ganz unsicher. Der Bogen bildet bekanntlich gern eine Zunge, welche von der positiven Kohle ausgehend bald an der einen, bald an der anderen Seite der negativen Kohle leckt, fortwährend Gestalt und Ort ändert. Wenn bei der Aufnahme die Zunge teils rechts, teils links vom Beobachter aus gewesen ist, so kann ein Bild mit (im Positiv) helleren Rändern, dunklerer Mitte entstehen, ohne daß eine Hohlflamme vorhanden war. Aber auch, wenn die Flamme dem Beobachter zu- oder von ihm abgewendet war, kann wohl durch Absorption und anomale Dispersion ein intensiverer Rand entstehen. Andererseits könnten sehr dichter Dampf und Überexposition wirklich vorhandene Hohlflammen unkenntlich machen.

Ich habe daher Herrn Li Fo Ki den zweiten Weg einschlagen lassen: Durch einen Anastigmat von Görz wurde ein Bild des Bogens auf dem weitgeöffneten Spalt des Spektrographen entworfen und das Spektrum in 0,01 Sek. photographiert, wobei die Intensität durch die Irisblende des Anastigmats geändert wurde. Li Fo Ki fand, daß alle Bilder mit der Blendenöffnung wuchsen, und sich der wirklichen Größe der Flamme näherten. Bei etwa dreifacher Blendenöffnung war das Bild in der Linie $n = 4$ der ersten Nebenserie größer geworden, als bei einfacher Blendenöffnung das Bild der Hauptserie (D-Linien) war. Damit ist nach meiner Meinung einwandsfrei bewiesen, daß das Bild $n = 4$ nicht von einer Schicht ausgesandt wird, die von der Schicht eingeschlossen ist, welche die D-Linien emittiert.

Puccianti hat im wesentlichen den ersten Weg eingeschlagen, hat nach einer etwas anderen, übrigens sehr zweckmäßigen Methode gearbeitet, und schließt, Lenard habe recht, es handele sich um Hohlflammen. Unser abweichendes Resultat will er durch Fehlerquellen der Methode erklären. Hierin kann ich ihm nun nicht recht geben. Er meint erstlich, die größere Blende könne die Bilder unschärfer gemacht haben. Ich vermute hier ein Mißverständnis: Puccianti hat wahrscheinlich die Blende bei der Linse angenommen, die das Bild auf der Platte entwirft. Dann wäre der Einwurf vielleicht gerechtfertigt. Aber daß das etwa 4 qmm große Bild in der Mitte des Gesichtsfeldes eines Anastigmaten durch größere Blende nicht unschärfer wird, ist bekannt. Selbst wenn aber eine Verzeichnung hervorgerufen wurde, müßte sie bei unserer Anordnung alle Flammenbilder gleichmäßig betreffen. Weiter meint Puccianti, der Dampf sei zu dicht gewesen, wovor schon Lenard warne. Unser Dampf war in der Tat dicht, um in 0,01 Sek. photographieren zu können. Allein die Dichte des Dampfes kann nur in Betracht kommen, wenn man erkennen will, ob das Flammenbild hohl sei, nicht wenn man nur die Größe des Bildes beurteilen will. Endlich sagt Puccianti, Überexposition könne die Bilder gefälscht haben. Auch das kann ich nicht anerkennen; dadurch würden wahrscheinlich die intensiveren Bilder bevorzugt worden sein, die schwächeren würden gerade weniger gewachsen sein, die Wirkung würde also unserem Resultat entgegen gearbeitet haben.

Somit sehe ich nicht, daß irgend einer der Einwände Pucciantis das Resultat von Li Fo Ki entkräftet, daß alle Bilder, einerlei, welcher Serie sie angehören und welches Glied der Serie sie bilden, mit wachsender Intensität wachsen und derselben Grenze zustreben, der wirklichen Größe der Flamme. Damit ist aber bewiesen, daß jeder Teil des Bogens alle Linien emittiert, daß also die Hypothese von Lenard unrichtig ist. Bei jeder einzelnen Aufnahme ist die Größe jedes Bildes proportional der Intensität der Linie; vielleicht würde man darauf eine Methode zur Messung der Intensitäten gründen können, falls man für alle Wellenlängen gleichmäßig empfindliche Platten hätte.

Was nun Pucciantis eigene schöne Aufnahmen betrifft, so scheinen sie auf den ersten Anblick für Lenards Annahme zu sprechen; eine genauere Betrachtung zeigt anderes. Man sieht im allgemeinen in den *D*-Linien zwei Flammenzungen: Sind sie zufällig nahezu gleich hoch, und rechts und links vom Beobachter, so er-

hält man ein Bild, das den Eindruck eines hohlen Kelchs macht. Das ist namentlich in den Figuren 3 und 4 der Fall. Aber man vergleiche damit z. B. 14 oder 16, wo die Flammenzungen offenbar andere Lage hatten und von dem Eindruck einer Hohlflamme keine Rede ist.

Was ferner die Größe der Bilder bei Puccianti betrifft, so sind natürlich im allgemeinen die der Hauptserie am größten, dann folgt die erste, dann die zweite Nebenserie. Aber es zeigen sich bei der verschiedenen Stromstärke, Spannung und Bogenlänge merkwürdige Schwankungen der relativen Größe (nach meiner Ansicht also Intensität), der weiter nachzugehen sich vielleicht lohnen würde. Die Figuren 7 und 13 sind unter gleichen Bedingungen gewonnen, die erste ist Momentaufnahme, die zweite hat 1 Sek. Expositionszeit. Auf 7 ist die Hauptserie ganz kräftig, von der ersten Nebenserie ist das erste Glied, $n = 4$, zu sehen, von $n = 5$ und $n = 6$ nur kleiner werdende Spuren; die zweite Nebenserie fehlt ganz. Vergleicht man damit 13, so ist hier $n = 4$ gewaltig gewachsen, es hat fast genau die Größe der Hauptserie erreicht, und ebenso verhält sich $n = 5$. — In der Figur 12 sind sogar die Flammenbilder der ersten Nebenserie größer, als die der Hauptserie, gleichzeitig auch heller. — Auch in der Figur 11 sind die Bilder der ersten Nebenserie an der Basis heller, als die der Hauptserie, und gleichzeitig sind sie hier breiter.

Mir scheint somit, daß man auch aus den Aufnahmen von Puccianti den Schluß ziehen muß, daß der Eindruck einer Hohlflamme nicht im Sinne Lenards gedeutet werden darf, daß ferner die Größe des Bildes nur von der Intensität abhängt, der Bogen also nicht in Schichten zerfällt, die verschieden emittieren, sondern einheitlicher Natur ist.

Bonn, Dezember 1907.

(Eingegangen am 14. Dezember 1907.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Emil Baur. Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie. Bd. V des „Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie", herausgegeben von G. Bredig. 122 S. mit 29 Abbildungen im Text. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Bredigs großes Sammelwerk will dem Chemiker, der die physikalische Chemie nicht als Spezialstudium getrieben hat, sie aber als Hilfsmittel braucht, die Möglichkeit geben, sich über die Grundlehren und besonders über die experimentellen Methoden und Anwendungen bequem orientieren zu können. Daß ein derartiges Handbuch bei der enormen Fülle des Materials und seiner großen Zersplitterung in physikalischen, chemischen, mineralogischen, medizinischen usw. Zeitschriften einem dringenden Bedürfnis abhilft, kann keinem Zweifel unterliegen; und daß ein Band sich ausschließlich mit den im Unterricht leider meist arg vernachlässigten spektroskopischen und kolorimetrischen Methoden befaßt, ist ganz besonders dankenswert.

Der Verf., der durch eigene einschlägige Arbeiten gründliche Vertrautheit mit der Materie bewiesen hat, bringt in dem die Emission behandelnden Teil nicht nur — wie die meisten spektralanalytischen Leitfäden — die Spektroskopie leuchtender Gase, sondern auch die Lehre von der Strahlung fester Körper und deren Anwendungen zu Temperaturmessungen. Sehr ausführlich wird ferner die Absorption des Lichtes, speziell die Spektrophotometrie und Kolorimetrie behandelt. Die Darstellungen der theoretischen Grundlagen — die öfter relativ schwierige Probleme, wie die Ableitung des Stefanschen Gesetzes, bringen — sind klar, die Beschreibungen der Apparate und die Erläuterungen der Methoden bzw. Anwendungen stets anschaulich und exakt gehalten. Möge das schöne Buch die verdiente Verbreitung finden und zu der schon oft geforderten gerechteren Würdigung spektroskopischer und kolorimetrischer Arbeiten im physikalischen und chemischen Unterricht beitragen. Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Société Lumière, Lyon. Preisverzeichnis über Platten, Films, Papiere, Präparate.

F. Hellige & Co., Freiburg i. Br. Säurefeste Küvetten.

A. Hilger, London. Prospekt über ein Wellenlängen-Spektroskop.

A. Krüß, Hamburg. Verzeichnis von Glasphotogrammen.

Ausstellungen.

Internationale Ausstellung zu Dresden, Mai bis Oktober 1909. Gruppen: I. Entwicklung, Wissenschaft und Spezialanwendungen der Photographie. II. Gewerbliche und industrielle Photographie. III. Amateurphotographie. IV. Photographische Industrie. Gruppe I enthält folgende Abteilungen: Geschichte der Photographie, Unterrichtswesen, Literatur, wissenschaftliche Methoden, die Photographie im Dienste der Länder- und Völkerkunde, Farbenphotographie. Geschäftsstelle: Hotel Stadt Berlin, Dresden-A., Neumarkt 1.

Illustrierter Katalog der 52. Ausstellung der Royal Photographic Society of Great Britain, London 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 3.

Das Bogenspektrum des Cer.

Von Artur Bakowski.

Die vorliegende Arbeit verfolgt, ähnlich wie eine Reihe anderer im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführter Untersuchungen, den Zweck, genaue Wellenlängentabellen der Bogenspektra der seltenen Erden zu erhalten, und zwar handelt es sich dieses Mal um das Spektrum des Cer. Herr Prof. Kayser, auf dessen Anregung hin ich diese Arbeit unternommen habe, war so gütig, mir 5 Cer-Präparate aus 3 verschiedenen Quellen zur Verfügung zu stellen, so daß ich imstande war, die Zugehörigkeit der gemessenen Linien zum Ce-Spektrum sicher festzustellen. Zu meinen Untersuchungen dienten mir ein Ceroxalat von Dr. Drossbach in Freiburg i. Sa., 2 nach verschiedenen Methoden gereinigte Präparate Ceroxyd von Prof. Muthmann in München, und endlich 2 von Dr. R. J. Meyer in Berlin stammende Ceroxyd-Präparate, die aus Cernitrat resp. Cerammoniumnitrat hergestellt waren. Für die Reinheit der verwandten Materialien spricht der Umstand, daß ihre Spektra vollkommen identisch waren.

Zur Herstellung der Aufnahmen diente ein großes Rowlandsches Konkavgitter[1]) von 16000 Linien pro inch und 6,6 m Krümmungsradius, und zwar wurden Schleussnersche Gelatine-Emulsionsplatten, einfache und orthochromatische, benutzt. Als Vergleichsspektrum diente das des Eisens, indem die Kohlenstäbe, zwischen denen das Ce-Spektrum erzeugt wurde, durch Eisenelektroden ersetzt wurden. Zur Ausmessung der so erhaltenen Platten bediente ich mich der Methode von Prof. Kayser[2]), die im hiesigen Institute ausschließlich Verwendung findet.

Als Normalen benutzte ich bis 4469,566 die von Prof. Kayser[3]) angegebenen, während für die längeren Wellenlängen die Messungen von Rowland[4]) verwandt wurden. Um bei einer späteren Verbesserung der verwandten Normalen auch meine Messungen korrigieren zu können, gebe ich im folgenden die von mir gemessenen

Normalen mit ihren Abweichungen von denen von Kayser und Rowland wieder. Die mit einem R versehenen Wellenlängen sind dem Sonnenatlas von Rowland entnommen, alle anderen stammen aus der Tabelle von Kayser. s bezeichnet die Anfangsnormale

2562,219	s	3214,109	+ 3	3720,082	+ 1	4315,252	+ 3
67,098	+ 3	16,053	+ 4	24,527	s	52,910	0
2635,897	+ 2	22,185	− 1	38,452 R	+ 2	58,689	0
44,086	− 1	25,903	+ 2	60,196 R	0	69,957	− 3
79,151	− 3	39,561	+ 3	65,688	+ 1	91,137	s
2708,660	+ 3	44,308	s	67,338	+ 1	4427,491	− 1
57,418	− 5	48,333	− 1	90,240	+ 2	30,799	+ 2
72,205	s	57,724	0	98,661	− 3	42,525	− 3
78,326	+ 1	71,128	+ 1	3806,847	s	66,733	+ 4
2804,629	− 7	92,711	0	26,027	+ 1	69,566	s
07,081	+ 7	98,261	+ 2	43,407	− 3	69,545 R	s
13,388	+ 3	3306,479	s	50,112	+ 2	94,737 R	+ 1
32,540	+ 3	23,876	+ 5	56,514	+ 1	4517,706 R	− 4
38,232	− 1	40,707	− 5	65,673	− 8	31,332 R	− 5
48,828	0	48,053	+ 3	73,901	+ 3	48,021 R	+ 3
69,419	− 1	55,356	− 1	86,423	+ 3	56,306 R	s
77,413	+ 1	70,919	− 2	93,538	s	92,839 R	+ 1
99,531	s	80,242	s	3925,894	− 4	98,203 R	0
2901,505	− 9	99,463	+ 5	35,962	+ 4	4603,136 R	− 10
07,628	+ 2	3424,431	− 1	56,823	0	19,461 R	+ 7
09,631	− 1	28,340	+ 1	66,213	+ 6	37,685 R	s
12,271	+ 2	50,484	s	73,807 R	− 11	43,644 R	+ 1
18,144	0	71,413	0	84,112	s	54,705 R	− 5
23,495	+ 14	83,158	+ 1	86,327	+ 3	67,524 R	+ 2
41,457	+ 5	97,986	+ 3	4030,952 R	− 5	68,229 R	+ 2
76,253	s	06,650	0	44,773	+ 3	4707,455 R	+ 2
90,514	− 4	21,415	0	62,609	− 4	36,963 R	s
3016,306	− 1	26,198	− 2	68,138	s	54,227 R	− 2
31,752	+ 1	29,961	− 1	84,666	0	62,567 R	0
68,286	s	30,531	+ 2	96,134	+ 1	83,598 R	+ 15
98,293	− 4	36,694	s	98,339	0	4823,697 R	0
3100,778	0	53,898	0	4118,709	0	59,928 R	s
16,746	+ 1	65,540	− 5	44,036	− 3	71,515 R	− 3
20,544 R	− 5	76,905	+ 1	54,662	s	78,389 R	+ 18
25,767	+ 3	89,251	+ 2	75,795	+ 4	90,948 R	0
44,096	0	3606,834	+ 2	87,220	+ 1	91,682 R	+ 1
57,156	+ 1	17,944	0	99,260	− 4	38,998 R	− 1
65,984 R	+ 3	22,158	0	4210,519	+ 2	57,482 R	− 2
75,556	s	40,541	s	33,771	s	84,033 R	− 5
85,010	+ 5	51,613	+ 2	45,428	− 5	5002,041 R	+ 3
91,774	+ 4	77,768	− 4	71,336	− 3	06,306 R	s
99,638	0	87,607	+ 2	82,568	− 1		
3210,337 R	0	3708,064 R	+ 4	94,301	s		

Die vollständigste Messung des Bogenspektrums von Ce ist die von Exner und Haschek.[5]) Außerdem hat Bertram[6]) einige der stärkeren Ce-Linien als Verunreinigung im Bogenspektrum des Nd und Pr gefunden, und auch Rowland identifiziert einige Linien des Sonnenspektrums mit denen des Cer. Beim Vergleichen der von mir gemessenen Wellenlängen mit denen von Rowland habe

ich jedoch gefunden, daß außer den von Rowland ausdrücklich als Ce-Linien angeführten noch eine Menge anderer Linien des Sonnenspektrums mit meinen Cerlinien zusammenfallen, und zwar hauptsächlich solche, für welche Rowland außer ihrer geringen Intensität noch angibt „N“ oder „d“, d. h. unscharf resp. zusammengesetzt. Um die Übersicht zu erleichtern, stelle ich meinen Messungen die ihnen wahrscheinlich entsprechenden des Sonnenspektrums gegenüber, indem ich die Intensitätsangaben und Bemerkungen von Rowland hinzufüge. Ein angehängtes R bedeutet, daß Rowland diese Linien ausdrücklich als dem Ce gehörend aufführt. Ich begnüge mich mit einer Intensitätsskala von 1—6, indem ich die schwächste Linie mit 1, die stärkste mit 6 bezeichne. Ein hinzugefügtes B, E oder R bedeutet, daß diese Linien auch von Bertram, Exner und Haschek oder Rowland als zum Ce gehörend, gemessen worden sind.

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	2576,191				1	2813,031			
5	2615,494				3	14,915			
2	35,261				3	15,070			
3	51,115	E			3	17,611			
4	53,845				2	24,155			
2	66,551				1	24,380			
2	72,070				1	24,793			
2	72,776				2	25,026			
1	88,109				4	33,179			
2	96,137				3	33,405			
2	2706,998				2	35,753			
1	15,368				1	38,054			
2	49,439				2	39,481			
3	50,265				1	41,634			
3	50,616				2	41,840			
2	60,183				2	42,642			
2	61,535				1	42,991			
2	62,348				1	44,860			
2	62,997				1	45,595			
2	80,108				2	47,626			
2	82,089				2	49,155			
3	84,379				2	51,263			
2	85,448				1	51,916			
3	88,232				5	52,219			
3	91,537				3	54,803	E		
4	94,916				3	55,011	E		
5	95,613				2	55,561			
4	98,370				2	55,823			
4	2801,190				1	56,540			
2	02,115				1	57,070			
5	02,803				3	58,147			
1	11,979				1	59,635			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	2859,936				1	2926,036			
2	61,481				1	29,166			
2	61,743				1	30,893			
3	62,917				1	32,395			
1	65,549				2	33,173			
1	65,652				2	34,462			
2	66,944				1	36,288			
2	68,369				1	36,588			
1	70,763				2	37,013			
2	71,203				2	39,443			
1	71,755				2	39,642			
4	74,283	E			2	40,909			
2	80,753				2	41,474			
2	81,266				1	43,783			
5	81,705	N			2	44,058			
3	82,742				2	44,480			
2	85,431				2	46,192			
2	86,592				1	46,474			
2	88,845				4	47,777			
2	90,333				3	48,518			
5	91,495				3	49,326			
2	92,267				2	50,403			
1	92,776				2	51,407			
2	93,458				3	55,725			
2	94,216				3	56,052	E		
2	94,369				2	56,819	E		
2	94,965				2	57,483			
1	95,788	E			2	59,232			
1	96,564				2	60,569			
3	96,871				2	63,452			
1	97,655				3	64,641			
2	98,492				3	64,899	E		
1	99,105				3	65,089			
2	2902,799	E			1	65,959			
1	04,580				5	66,985			
3	06,578				2	67,226			
3	08,528	E			1	68,480			
1	08,941	E			2	68,875			
4	10,482				2	70,219			
1	12,293				2	70,437			
2	13,009				4	70,663			
1	13,646				3	72,710			
1	14,444				3	73,233			
2	15,695				4	73,376			
2	16,798				3	73,584			
3	18,768	d			5	74,700	E		
3	19,161				5	77,013	E	2977,021	oo Nd?
2	19,980				4	77,587	E		
1	20,601				3	80,525			
1	21,524				3	81,572			
1	22,197				3	82,026			
2	22,472				5	83,687			
2	22,690				5	84,366			
2	23,559				2	84,663			
2	24,136				4	85,969			
2	24,758				2	86,789			
2	25,295				1	87,747			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	2989,415				1	3034,229			
2	89,688				1	35,127			
5	90,983	E			1	35,997			
2	91,812				1	36,357			
2	92,011				2	37,165			
2	92,341				5	37,521			
1	92,490				5	37,847	E		
1	92,717				4	38,061			
6	94,551				1	38,386			
1	95,386				3	39,660		3039,660	0
6	96,597				1	40,373			
4	97,068		2997,067	000	2	41,755			
2	97,595		97,602	000	2	41,879			
1	98,162				1	43,244		3043,239	0
3	98,896				3	44,527			
2	99,190				4	45,490			
4	3000,195				1	46,263			
5	01,063				4	46,841			
4	02,258	E			6	47,723			
5	02,573				2	48,608			
5	02,869	E			2	50,433			
5	03,697	E			2	50,715			
2	05,409		3005,407	Fe?, — 3	5	50,955			
1	07,437			Der Strich hinter d. angegeb. Element deutet eine unbekannte Komponente an.	1	51,282			
5	08,242				5	52,090	E	3052,091	000 N
6	08,892	E			1	52,803			
1	09,811				1	53,112			
1	10,261				1	53,375			
1	10,606				1	53,772			
3	11,995				3	54,453			
3	12,139		3012,146	Ni, — 5 d?	6	55,358	E		
2	12,599				1	56,454			
2	13,295				6	56,881	E		
2	14,385				3	57,548			
2	15,461		3015,467	000	3	57,793			
6	17,305	E			1	58,218			
2	19,119				2	58,668			
5	20,766	N, d			5	59,204			
5	21,194				2	59,863			
3	21,847		3022,861	—, Mn 1	1	60,568			
2	22,400				1	61,327			
3	22,914				1	62,740			
3	23,605				6	63,110	E		
2	24,049	N, d			3	64,130			
2	24,687				1	64,748			
1	25,257				1	65,177			
1	25,539				1	65,520			
4	25,973				1	65,908		3065,923	000
3	26,754				3	66,491			
3	27,741				3	67,388			
1	28,393				2	68,029			
3	29,080				4	68,797	E		
4	30,432				4	69,771	E		
4	31,214				2	70,876			
2	32,462				4	71,236	E		
3	32,854				4	71,740	E		
3	33,207				2	72,504			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3072,676			
4	73,013	E		
3	73,457			
2	74,118			
2	74,434			
2	75,865			
2	76,373			
3	77,458	E		
4	77,745			
2	79,016			
1	79,571			
4	79,761	E		
4	80,051	E		
3	80,741			
5	81,583			
5	82,418	d		
1	83,168			
6	83,769	E	3083,727	00
2	84,149			
6	84,565	E	3084,562	0
2	85,559			
2	85,867			
2	86,982			
2	87,286			
2	87,509			
1	88,433			
5	90,480	E	3090,480	1
4	90,645			
2	90,826			
2	91,005			
3	91,413	E		
2	91,815			
2	92,031			
6	92,817			
3	93,212			
2	93,439			
1	93,734			
1	94,046			
2	95,123			
3	95,697			
3	95,990	d		
5	95,616			
3	96,999			
3	97,184			
2	99,309			
5	3101,681			
3	01,996			
3	02,420			
4	02,682			
6	03,467	E	3103,454	1
5	04,114			
2	05,342			
1	06,918			
6	07,575	E	3107,564	0
4	09,063	E	3109,057	1
2	09,486			
1	09,883			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3110,386	E		
3	10,818			
6	11,291	E	3111,285	00
2	11,927			
3	12,149			
1	12,883			
1	13,054			
1	13,684			
3	14,170			
1	15,234			
1	15,624			
2	17,069			
1	17,919			
4	18,532			
1	18,938			
2	19,655			
1	21,233			
1	21,979			
3	22,769			
2	23,103			
2	23,463			
4	23,671			
2	24,072			
3	24,213			
1	24,966			
2	25,412			
1	25,856			
1	26,332			
2	27,230			
6	27,637	E	3127,604	0
3	27,854			
2	28,111			
1	28,532			
2	28,862			
2	29,147			
3	29,439			
2	30,075			
4	30,465	EN,d		
6	30,999	E		
4	31,375			
1	32,166			
5	32,705	E		
5	33,445	E		
2	33,996		3134,080	00 Nd?
5	34,229			
5	35,288		3135,295	000
2	35,508			
2	35,685			
1	35,962			
1	36,356			
5	36,830	E		
2	36,997			
5	37,724	E		
4	38,413			
1	39,356			
3	40,790			
3	41,258			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
5	3142,416	E			2	3182,307			
2	42,644				1	82,767		3182,762	0 N
6	44,708	E			1	83,216			
6	45,386	E			6	83,606	E	3183,631	000
3	46,286				3	84,090			
6	46,519	E			4	84,320	E	3184,321	0
3	47,958				2	84,742			
5	48,579	E			3	85,518			
4	48,778				6	86,230	E	3186,215	0 Nd?
2	49,367				3	87,773	E		
3	49,546	E			2	87,962			
3	50,056				6	88,892	E		
1	50,680				1	89,255			
5	51,234	E	3151,212	0000	5	89,746	E	3189,746	0000
1	52,384				6	90,455	E		
1	53,607				1	90,950			
5	54,633	E	3154,635	1	2	91,312			
6	55,869	E			4	93,433			
2	56,665				2	94,217			
2	56,896				6	94,923	E		
2	57,495				6	95,691			
1	57,843				3	96,043	E		
2	58,564				5	99,381	E		
2	58,953				6	3200,356			
1	59,473				3	00,603		3200,581	Ni, Fe, 5 Nd?
3	60,478				3	01,218	E		
3	61,171				2	01,518			
2	62,984				6	01,793	E	3201,834	000 N
1	63,132				1	02,368			
3	63,476				2	02,476			
6	64,275	E			3	03,005	E		
6	66,376	E			6	03,497			
5	66,730	E			1	04,258			
4	67,366				1	04,445			
4	67,472	E			2	05,025			
3	68,040				2	05,494			
2	68,769				5	06,059	E		
6	69,282	E	3169,304	0	3	06,608	E		
3	70,163				3	07,013	E		
6	71,746	E B			1	07,400			
4	72,440	E			3	07,725	E		
3	72,967		3172,963	000	2	10,188			
3	73,173				5	11,056	E	3211,056	Co?, — 000
3	73,744				2	11,433			
1	73,903				1	11,724			
3	74,198		3174,166	00	3	12,126			
2	75,097				2	12,570	E		
1	75,913		3175,931	0000	3	13,165			
5	77,001	E	3177,041	0000	2	14,352			
4	77,341	E			2	15,192			
1	78,320				1	15,699			
3	78,600				1	16,021			
4	78,860	E	3178,897	000 d	1	16,329			
6	79,519				6	16,758	E		
4	80,930	E			2	17,228			
2	81,704				2	17,627			
3	82,040				5	18,474	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3219,025	E B			4	3256,817	E		
2	20,504				1	57,244			
2	20,832				2	57,945			
3	20,979	E			2	58,174			
6	21,257	E	3221,249	000	4	58,998	E	3259,034	0000 N
4	22,509	E			2	59,209			
4	23,430	E			4	59,919	E		
4	24,016	E			1	60,420			
1	24,953				6	61,094	E	3261,079	0000 N
1	25,132				2	61,377			
5	25,770	E			1	61,757			
3	26,146	E			2	62,271			
6	27,203	E			1	62,959			
2	28,122				2	63,213			
4	29,229	E			6	63,581	E	3263,587	0000
5	29,462	E	3229,468	0000	6	64,012	E		
2	29,696				6	64,911			
3	30,169				3	65,563	E		
2	30,364				2	65,698			
5	30,694		3230,708	00	2	65,966			
6	31,328	E	3231,338	0000	2	66,780			
2	32,120				2	67,280			
3	32,401	E			2	67,367			
2	33,033				2	69,266			
4	33,545	E	3233,554	0000 N	2	69,555			
2	33,887		3233,879	00	3	70,280	E	3270,265	—, Co, 1 N
6	34,272	E			2	70,830			
5	34,998	E			4	71,301	E		
5	35,786	E			4	71,685	E		
6	36,840	E			3	72,086	E		
2	38,098				6	72,391	E		
1	40,368				2	72,875	E		
1	40,556				2	73,655			
2	41,343				6	74,076			
2	41,649				6	74,992	E		
6	42,666				1	75,673			
6	43,487	E			5	76,384	E	3276,386	00
2	45,063				2	78,091			
5	45,267	E	3245,257	00 N	2	78,367			
4	45,651	E			5	79,142	E		
6	46,790	E	3246,803	0000	2	79,477			
1	47,326				6	79,967	E	3279,973	V 1
6	47,641				2	80,394			
3	48,557				4	80,619	E	3280,623	0000 N
5	49,283	E			2	80,833			
4	49,545	E			2	81,063			
1	49,958				3	81,231	E	3281,250	0 N
3	51,398				4	81,888			
2	52,025				2	82,121			
6	52,613	E			4	83,502	E		
1	53,076				4	83,822	E	3283,812	0000
2	53,483				3	84,349	E		
6	54,138	E			2	84,553			
2	54,415				3	84,748			
2	54,995				6	85,351	E	3285,324	1
2	55,341				3	86,164	E	3286,164	2
2	56,364				3	86,524	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3286,926				5	3319,087	E		
2	87,538	E			3	20,017			
2	88,032				3	20,545	E		
2	88,288	E			2	20,910			
3	88,917	E			2	21,062	E		
6	89,484				1	21,377			
4	90,470	E	3290,475	0000	2	22,767			
4	90,721	E			4	23,361	E		
3	91,147				1	24,072			
1	92,233				1	24,561			
2	93,076				2	24,894			
4	93,735	E			3	25,106			
1	94,751				5	25,459	E	3325,462	000
3	95,093	E			3	26,204	E	3326,212	0000
6	95,416	E			2	27,079			
5	96,327	E			3	27,358	E		
6	97,015	E			2	27,759	E		
1	97,211				6	28,000	EN,d	3328,016	Di ? 2
3	98,486	E			5	29,134	E		
1	99,312				1	29,813			
4	3300,126	E			4	30,607	Ed		
6	00,296	E	3300,297	00 N	4	31,365	E	3331,384	00 N
2	01,095				4	31,924	E		
2	01,368				2	32,599	E		
2	02,056				3	32,832		3332,850	0000
2	02,605				4	33,156	E	3333,160	000
2	03,055				4	33,790	E		
3	03,367	E			3	34,029	E	3334,046	000
2	03,904				2	34,404	E		
6	04,975	E			5	34,576	E		
2	05,182				2	35,009			
2	05,713				3	35,825			
1	06,195				3	36,497	E		
1	06,321				2	36,684	E	3336,679	00
5	06,739	E	3306,726	1	2	36,873			
5	07,335	E			2	37,384			
6	08,141	E			2	37,944			
2	08,994				4	39,646	E		
4	09,385	E			3	39,935	E		
2	09,938				2	40,165		3340,173	000 N
2	10,745				3	40,441			
4	10,992	E	3310,996	0	4	41,014	E	3341,027	1
4	11,613	E			6	41,994	E		
5	12,330	E			2	42,668			
5	12,553		3312,563	00	6	43,989	E		
1	12,824				2	44,478			
4	13,425	E	3313,432	0000 N	6	44,877	E		
2	13,644				2	45,569	E		
5	14,147	E			4	46,176			
6	14,833	E			5	46,652	E		
3	15,229	E			2	47,600			
2	15,783				2	48,296	E		
3	16,490		3316,467	00	5	49,537			
1	17,118				2	50,104	E		
1	17,593				2	50,409			
6	17,919	E			2	50,616			
2	18,527				1	50,820	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3351,223				2	3381,202		3381,202	0000
3	51,658	E	3351,658	Co-Fe 2	5	81,614	E	3381,632	000
5	52,420	E			2	82,436			
5	53,091	E			2	82,638			
4	53,452	E			2	82,823			
4	54,073	E	3354,057	000 N	2	83,012		3383,036	00
3	54,652		3354,670	00	3	83,527	E		
5	55,147	E			6	83,800	E		
5	56,550	E			3	84,034			
2	56,893				1	84,887			
6	57,346	E			6	85,168		3385,167	0
2	58,015				2	85,450	E	3385,468	0000
3	58,597	E			2	85,673			
2	58,761				2	85,864			
4	59,703				3	86,205			
6	60,676	E			2	86,987			
2	61,371				1	87,474			
2	61,667				5	87,905	E		
5	61,899	E	3361,906	1	2	88,543			
4	62,123				2	88,691			
2	62,383				2	88,990		3388,994	00
4	63,614				2	89,318			
2	63,670				2	89,555			
4	64,211	E	3364,232	0000	2	89,749	E	3389,747	0000 N
5	64,466	E			2	89,918			
1	64,740				5	90,635	E	3390,654	000
4	64,946	E			2	90,926		3390,916	00
2	65,458				3	91,167			
2	65,959	E			2	91,709	E		
6	66,677	E	3366,687	0000	6	92,122			
1	67,467				2	92,927		3392,926	Ti 0
2	67,666		3367,687	0	5	93,120			
2	67,912				5	93,703	E		
4	68,157				5	94,047	E		
2	68,509	E	3368,496	000	5	94,264	E		
4	68,820	E			3	95,156	E		
2	69,194		3369,190	0	4	96,270			
3	69,704				3	96,854	E		
3	70,167		3370,173	00	4	97,186		3397,197	0000
1	70,718				2	97,631			
5	71,300	E	3371,296	00	2	98,453		3398,441	00
2	71,981				2	98,848	E	3398,839	000
6	72,885				4	99,074	E	3399,059	0
5	73,596	E			3	3400,382	E	3400,366	0000
5	73,864	E	3373,872	0000	1	01,970		3401,992	000
4	74,309	E			2	03,126		3403,145	0000 N
1	74,967		3374,981	000	1	03,324		3403,725	000 N
3	75,268	E			4	03,729	E	3403,725	000 N
2	75,643				3	04,257	E		
4	75,912	E			2	04,551			
3	76,638				5	05,038	E		
6	77,229	E			5	06,108	E	3406,111	000 N
2	77,909		3377,943	0000 N	2	06,344	E		
2	78,298		3378,320	00	2	06,504		3406,491	0000
1	78,944				3	07,362			
5	79,317	E			6	07,928		3407,937	Di? 0
5	80,687				2	08,931			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3409,553		3409,530	000 N	6	3440,770			
3	10,342				3	41,122			
2	11,565				6	41,360	E	3441,391	0 Nd?
1	11,689		3411,700	0000	2	41,623			
2	11,963				6	42,541	E		
3	12,467	E			4	43,103	E		
2	13,451				2	43,674	E	3443,691	0000
1	13,594				2	43,850			
2	13,927		3413,935	0000	2	44,043			
2	14,306				1	44,344			
2	14,435				2	44,944			
6	14,901				1	45,265			
1	15,204				5	45,739			
3	15,744	E			5	46,416	E		
3	16,692	E			4	46,872	E	3446,857	000
5	16,992	E	3417,001	00	2	47,156		3447,154	00 N
6	17,580	E			2	47,424			
1	17,778				2	48,449	E		
5	18,006	E	3418,002	2	5	48,942		3448,926	0
4	19,064	E			2	50,072			
1	19,772				2	50,370		3450,373	0000 N
5	20,310	E			2	51,085			
2	20,674				4	51,734	E		
2	21,695				3	52,747		3452,762	000
1	22,133				2	53,036		3453,039	Ni 6 d?
6	22,843	E			2	53,192	d		
4	23,992	E			3	53,817			
4	25,214		3425,196	000	1	54,181			
4	25,484	E			4	54,470	d	3454,455	00
3	26,085	E	3426,102	000	3	54,622	E	3454,602	0000 N
6	26,341	E	3426,349	0000	1	55,072		3455,058	0000
4	26,731	E			6	56,166	d	3456,148	00
3	27,239				2	56,500			
2	27,445				4	56,914	E d	3456,944	000 N
2	27,745		3427,746	0000 N	3	57,333			
2	28,551	E	3428,561	1	1	57,705			
2	28,834				5	58,605			
1	29,308		3429,282	0000 N	2	58,982			
2	30,008	E			4	59,976	E		
6	30,435	E	3430,428	00	4	60,295	E	3460,294	0000
3	30,988	E			5	61,113		3461,111	00
2	31,165	E			4	61,484	E		
2	31,327		3431,320	0000	5	61,782			
4	31,633				2	61,926	E	3461,930	0 N
2	31,871				5	62,341		3462,347	000
5	33,223	E			2	62,901		3462,867	00 N
4	33,709	E			5	63,350	E	3463,323	0000 N
3	33,827	E			5	63,899	E		
3	34,522		3434,512	000	6	64,308	E		
3	35,367	E			5	64,514			
1	35,804				3	64,995	E	3464,970	0000
3	36,453	E	3436,472	0000 N	3	65,119	E	3465,167	0000
1	37,147				2	65,549		3465,573	0000 N
3	37,458	E			4	65,999	E		
2	37,963	E			2	66,195		3466,187	00 N
2	38,212		3438,236	000	3	66,936			
6	39,983	E			4	67,084	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	3467,900	E			1	3497,011			
3	68,013				1	97,265			
5	68,236	E			2	97,466	E	3497,421	0000 N
2	68,527				2	98,824	E		
4	69,010	E			6	99,245			
2	69,125	E	3469,114	0	5	3500,131	E	3500,131	000
4	69,536	E	3469,532	0	5	00,813	E	3500,830	0000 N
4	70,529	E	3470,536	00	2	00,976			
4	71,861		3471,856	000	6	01,589	E		
4	72,148	E	3472,190	00 N	4	01,942	E		
5	72,673				3	02,764	E		
2	73,264				2	03,014	E		
2	73,934		3473,950	0000	3	03,213	E		
6	74,337	E			1	03,750			
3	74,991	E	3474,904	1	3	04,133			
5	75,798	E			3	04,661			
1	76,705				2	05,317			
6	76,986	E			2	05,592			
2	77,201				5	06,390	E		
4	77,567	E			3	06,918	E		
2	78,113	E	3478,123	000	3	07,514	E		
3	79,153	E			6	08,086	E	3508,090	00
2	79,566				5	08,599	E		
5	79,733	E	3479,703	0000 N	5	08,844	E	3508,847	0000 N
5	80,479	E	3480,442	0000	3	09,396	E		
4	81,224	E			3	09,863	E	3509,870	1
4	81,280	E			2	10,066	E		
5	82,264	E			4	10,446	E		
6	82,493	E			4	10,820	E	3510,824	1
2	82,942	E			2	11,725	E		
2	83,642				2	12,721			
2	83,898				5	13,976			
2	84,160		3484,172	0000 N	5	15,887	E		
5	84,867	E			4	17,520	E		
6	85,195	E B			6	18,174	E	3518,200	0000
4	85,875		3485,845	00 N	4	18,503	E		
4	85,994		34		5	19,214	E	3519,239	Tl? 0000 Nd?
3	86,408				3	19,877	E		
1	86,628				6	20,658	E		
3	86,966	E	3486,962	0000	6	22,021	E		
3	87,291		3487,289	0000	6	24,163	E	3524,130	000
6	88,687	E	3488,702	0000 N	6	26,826	E		
3	89,800				6	27,975	E		
6	90,259	E			4	28,184	E		
5	90,706				4	28,727	E	3528,715	0000 N
1	91,514				4	29,178	E	3530	
1	91,833	E			5	30,154	E	3530,136	0000
3	92,388		3492,368	000 N	4	30,763	E		
1	92,655	E	3492,678	000 N	5	31,091	E		
5	93,085				6	31,849	E	3531,851	1
5	93,236	E	3493,228	000 N	4	32,749	E	3532,777	00
5	93,859	E			4	33,020	E	3533,041	0000
4	94,632	E	3494,654	0	6	34,196	E	3534,206	0000
4	95,136	E			4	36,168		3536,165	00
4	95,613	E			3	38,671	E		
6	96,211				3	39,231	E B		
4	96,444	E			2	40,134			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3540,498				3	3588,280	E		
5	41,797	E	3541,790	0000	6	88,587	E		
2	42,057	E			2	89,125			
1	43,451	E			2	89,558			
4	43,662	E	3543,637	0000	3	90,506			
3	45,078				6	90,741	E		
5	46,345	E	3546,348	1	3	93,288	E		
4	47,165	E	3547,168	Ti 0	2	93,698			
1	49,987				3	94,224	E	3594,245	000
5	51,802	E	3551,800	1	3	94,752			
2	52,224	E			1	95,361			
3	52,858	E			5	96,266	E		
3	54,803	E			3	96,875	E		
6	55,158		3555,185	0 N	1	97,362	E		
2	56,273		3556,291	000	5	98,337	E	3598,324	0000 N
2	56,512	E	3556,515	0000	4	3600,121	E	3600,112	1
3	57,064				5	00,727	E	3600,733	0000
2	57,648				1	01,442		3601,426	0000
3	58,859	E			3	01,912	E	3601,930	0000
2	59,496	E			3	03,507			
6	60,970	E B	3560,942	0000	3	03,602		3603,579	0000
2	61,697	E			1	03,897			
4	62,253	E			6	04,358	E		
2	62,783				2	04,845		3604,843	1
1	63,595				2	05,066		3605,073	000
5	63,873				2	05,924			
1	64,526		3564,537	0000	2	06,282	E	3606,272	0000
1	64,857				6	07,775	E	3607,764	0000
3	65,578				6	09,835	E B		
2	66,221	E	3566,227	000	2	10,312			
2	66,631		3566,624	0	5	11,067	E	3611,083	0000 N
2	66,939				5	11,482	E		
3	68,275	E	3568,281	0000	3	11,870	E	3611,862	Co, — 2
4	69,472	E			4	12,493	E		
1	70,002	E			1	12,999			
3	71,136	E	3571,126	0	6	13,852	E	3613,857	0
3	71,418				3	14,074		3614,090	0000
2	72,573	E			1	15,224		3615,222	0000
5	72,909				3	15,794	E		
2	73,221				5	16,348	E	3616,357	1
5	73,872	E			5	18,730		3618,753	1 N
5	74,838				3	20,092	E	3620,076	1
2	75,077				2	20,462			
2	75,440				4	21,309	E		
5	76,387	E	3576,393	0000	6	22,313	E	3622,297	0
6	77,609	E N	3577,605	1	4	22,548	E		
3	78,904	E B			6	23,989	E B		
4	80,729	E			5	24,292	E		
3	80,940	E			1	24,792			
1	82,277				2	25,271			
2	82,758				2	25,520	E	3625,506	0000 N
2	83,255		3583,244	0000	1	25,910		3625,893	000
3	83,811	E			2	27,137			
4	84,491	E			5	28,401	E	3628,419	000 N
2	84,985				2	28,759	E		
3	86,929	E			1	29,963	E		
6	87,792	E			1	30,318	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
4	3630,576	E			6	3660,270	E		
2	30,929		3630,918	3	4	60,873	E B		
6	31,339	E			6	61,879	E	3661,875	0000
2	31,975				3	62,043	E		
6	32,237	E			3	62,620		3662,608	0000
6	32,444		3632,438	00	2	63,149	E	3663,155	0000 N
2	32,924				3	63,841	E	3663,835	0000 N
3	33,551	E			3	64,885	E		
1	34,581				3	65,173	E	3665,165	00 N
2	35,939				2	65,665			
2	36,025		3636,034	0000	1	66,180	E		
2	36,493				3	66,490			
1	36,654				2	67,434			
2	37,603	E	3637,583	0000	3	67,689			
3	38,198	E	3638,196	0000	2	68,124	E B		
5	38,439	E			6	68,490	N	3668,491	0000 N
2	38,632	E	3638,610	0000	1	68,856	E		
2	39,724				4	70,653			
1	40,027				3	70,799		3670,786	0000 N
3	40,834	E			4	72,083	E	3672,083	0000
3	41,714	E			4	72,304	E		
3	41,876				5	72,923	E	3672,939	0000
1	42,789	E			4	73,778	E		
2	42,980	E			4	74,262	E		
3	43,605	E	3643,615	0000	2	75,504			
1	44,452	E	3644,455	0000 N	5	76,293	E	3676,291	0000
3	44,676				2	77,327		3677,308	0000
2	45,389	E			2	78,372		3678,370	1 Nd?
3	45,607	E			4	79,296	E		
4	46,804	E			5	79,556	E	3679,575	0000
4	47,108	E B			5	80,227	E		
5	47,898	E			3	81,000	E		
5	48,092				5	81,509	E	3681,501	0000
5	48,721	N			5	82,223	E		
1	48,977				2	82,802			
1	49,870	E			2	84,374		3684,360	0000
2	50,284	E			2	86,201			
3	51,022	E	3651,027	0000 N	1	86,410			
2	51,806				2	87,157			
4	52,251	E	3652,247	0000	5	87,940	E		
4	52,417	E	3652,400	00	3	88,809	E	3688,819	0000
6	53,252	E	3653,260	0000	3	89,292	E		
1	53,604				2	89,652			
6	53,812	E B	3653,799	0000	2	89,817		3689,839	0000
1	54,230		3654,266	0000 N	1	90,284			
1	54,747				1	91,041			
5	55,075	E			1	92,341			
2	55,500		3655,495	1	4	93,573	E		
6	56,086	B N	3656,080	0000 N	3	93,832			
3	56,746				6	95,045	E	3695,041	0000
1	56,895				3	96,089	E		
2	57,825				3	96,254	E		
2	58,237				1	96,637			
2	58,388				1	96,798			
3	58,936				5	97,801	E		
1	59,372	E B	3659,373	0000 N	4	98,265	E		
6	60,111	E	3660,109	0000 N	4	98,501	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
5	3698,774		E		2	3734,215			
2	99,316				3	35,016			
6	3700,056	E	3700,062	000	2	36,583			
3	01,285				2	37,299			
1	01,885				4	37,680			
1	01,850				5	37,891			
1	01,977				3	39,849	E		
1	02,380				3	40,264	E		
2	02,719				3	41,153	E		
5	02,928	E			1	41,352			
1	04,046				3	41,554	E		
2	04,797				3	41,869	E		
5	05,129	E B			3	44,203	E		
3	07,173				1	44,830			
3	07,519	E			2	45,716			
2	07,813	E			5	46,529	E N, d		
6	09,433				6	48,213	E N, d		
2	09,732				2	49,649			
6	10,063	E B			5	50,220	E		
3	10,813	E			5	51,149	E	3751,136	000
1	11,119				5	51,587	E	3751,592	00 N
2	11,915		3711,923	000 N	4	52,492	E		
1	12,232		3712,229	00	3	53,908	E		
1	12,867		3712,856	000	2	54,630			
1	13,274				6	55,568	E B		
2	13,592				6	55,865	E	3755,863	00
2	13,778				4	57,366	E		
3	14,120	E	3714,109	000 N	4	58,008	E		
4	14,909	E			3	58,366			
3	15,267	E			2	59,293	E		
4	15,593	E			2	59,895	E		
6	16,504	E N	3716,517	00	3	60,542	E	3760,531	C ? 00 N
3	17,055	E	3717,084	000 N	4	60,843	E	3760,844	00
3	17,615	E			1	62,443		3762,448	C, – 1
6	18,318	E N			6	63,117	E		
6	18,505	E N			3	63,741	E d		
1	19,245				6	64,268	E B	3764,251	1
5	19,925	d	3719,905	0000 N	5	65,179	E B	3765,194	00
4	22,271	E	3722,280	00	4	66,029	E		
5	22,441	E			3	66,665	E		
5	22,905	E	3722,899	0	2	68,135	E		
2	23,787	E			5	68,917	E		
4	24,799	E			4	69,180	E		
6	25,829	E B	3725,806	00	4	70,067	E		
2	26,613				5	70,899	E		
5	27,120	E B			6	72,632			
2	27,477				3	72,791	E		
2	27,803				3	73,361	E		
6	28,163	E d	3728,183	1	3	73,562	E		
6	28,576	EBN, d			5	76,737	E		
2	29,137	E			5	77,892	E		
4	30,077	E			6	81,759	E	3781,754	C, – 1
4	30,490	E			6	82,666	E		
1	31,379				4	83,162	E		
4	32,035	E			5	83,697	E		
4	32,730	E B d			4	86,765	E B N		
5	33,682	E			4	87,710	E	3787,713	00

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3788,880	E			2	3863,543			
6	92,466	E			2	63,715			
4	94,824	E			2	63,895			
5	95,379	E			2	65,294			
3	96,722	E			2	66,125		3866,122	C ? 3 N d ?
3	99,186	E			5	66,960	E	3866,960	C, — 2
5	3800,480	E			2	67,761		3867,758	C, — V 1
6	01,662	E N	3801,679	—, C o N d ?	5	68,285	E		
6	03,235	E	3803,228	C 1	4	68,854			
6	08,293	EN,d			2	69,530		3869,533	C, — 1
6	09,388	E			3	69,750			
5	12,383	E	3812,389	oo	4	71,019	E	3871,018	C 1
3	13,741				5	71,544			
3	15,151	E			2	72,290			
6	15,968	E			2	72,892			
6	17,631	E			2	73,262			
5	19,194	E	3819,197	C 1 N d ?	2	73,395			
4	21,047	E			2	74,482		3874,491	ooo N d ?
5	21,424	E			5	74,830	E		
4	21,868	E	3821,866	C 1 N	6	75,190	E B		
6	24,066	EN,d			5	76,280	E		
3	27,400				6	77,130	E	3877,121	C 4 N d ?
3	27,528				6	78,515	E B		
4	28,024				4	80,558			
4	30,187	E			5	81,826	E	3881,825	C 1
3	30,727				4	82,035	E		
6	31,245	E			6	82,604	E		
3	32,908	E			2	84,120	E		
6	34,718	E			4	84,361	E	3884,361	oo
5	36,278	E			2	84,732			
4	37,370	E			2	84,903			
6	38,698	EN,d	3838,675	o N	2	85,375	E		
4	39,648				3	85,923	E		
3	40,628				1	86,436			
3	41,899				4	86,677			
3	42,192		3842,191	Co 3	1	87,387			
4	43,155				5	88,541	E		
4	43,923	E			4	89,162	E		
2	44,399		3844,378	C 4 d ?	3	89,469	E		
3	45,447				3	89,630	E		
4	45,642				6	90,151	E		
5	46,684		3846,666	oo	2	90,658	E		
5	48,263		3848,249	oo	5	90,905	E		
6	48,749	E B	3848,745	oo	5	91,136	E		
4	49,713	E			2	91,940	E		
4	50,290		3850,300	C 1 Nd ?	1	92,211			
3	51,493				1	92,660			
4	52,264	E			1	93,185			
6	53,311	B	3853,333	—, C 1 d ?	5	93,398	E		
6	55,265	d	3855,259	C ? oo	3	94,019	E		
6	55,440	E	3855,450	V 2	3	94,457	E		
5	57,175	E B			6	95,270	E	3895,224 R	Ce 1
4	57,396	E			3	95,622	E		
5	57,784	E N			1	95,962			
3	60,087				3	96,803			
4	60,552	E			6	96,953	E B	3896,917 R	o N
5	62,623	E	3862,627	C ?, — 2	3	97,590	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	3898,422	E B	3896,414	oo	4	3929,276	E		
6	98,828	E			4	30,120	E		
3	99,098	E			6	30,960	E		
3	99,546	E			5	31,244	E		
1	3900,359	E	3900,361	o	5	31,517	E		
4	00,430				5	31,975	E		
3	01,464	E	3901,474	oo N d	2	32,287	E		
2	01,812	E			3	32,952			
3	02,646				6	33,139	E N		
5	03,031				2	33,872			
4	03,488	E			3	34,228			
6	04,100	E			2	34,907	E		
3	04,492	E B			2	35,392	E		
3	04,735	E			3	35,686			
1	05,453	E			3	36,081	E		
1	06,069				3	37,302	E		
3	06,251				3	37,783	E		
5	06,608				6	37,963	E	3937,972	Mn, — oo N
6	07,074	E d	3907,099	1	2	38,225	E B		
4	07,436	E	3907,433	ooo	3	38,943			
6	08,250	E d			3	39,682	E		
5	08,549	E	3908,546	o	6	39,803	E		
3	08,821				1	40,495	E B	3940,499	o Nd ?
4	09,196	E	3909,211	ooo	3	40,816	E	3940,812	o
5	09,467	E B			6	41,123	E		
1	09,904	E			1	41,748		3941,753	oo
5	10,082	E	3910,079	Co-Ca 3 N d?	6	42,312	E		
5	10,855	E			6	42,892	E B		
6	11,457	E	3911,444	ooo	4	43,286	E		
1	12,341	E	3912,341	V ? o	3	43,644	E	3943,622	o N
5	12,574	E	3912,561	o	6	44,028	E		
3	13,297		3913,282	ooo N	3	44,246			
4	13,302				4	45,073	E		
6	14,336		3914,320	o	2	46,347		3946,340	o
5	15,108	E	3915,094	o N	4	46,864	E		
6	15,669	E			2	47,265			
5	16,301	E			2	47,406			
4	17,063	E			6	48,119	E	3948,117	ooo
4	17,416	E	3917,400	o	1	49,011			
5	17,793	E			1	49,288			
6	18,420	E			5	49,549	E	3949,544	oo
6	19,955	E	3919,956	Cr o	3	49,966	E	3949,959	o
1	20,924				5	50,576	E		
1	21,221				3	50,969	E		
6	21,883	E			2	51,581		3951,578	oo
4	23,034				4	51,774	E	3951,765	V o Nd ?
6	23,060				4	52,263	E	3952,235	oo
1	23,639		3923,641	o	6	52,748	EBN	3952,754 R	Ce-Fe 4
1	24,400				5	53,807	E		
5	24,797	E d	3924,791	o	5	54,105	E	3954,104	ooo
3	26,291				5	55,521	E	3955,524	oo
3	26,414				4	56,058	E		
4	27,155	E			4	56,213	E		
3	27,539	E			6	56,440	E B	3956,476 R	Ce, Co-Ti 4
5	27,723	E			4	57,057	E		
2	28,463				2	57,296	E		
2	28,995				5	58,123	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3958,406	E B		
5	59,018	E	3959,006	000
5	59,761	E		
4	59,965	E	3959,972	Ce, — 1
6	60,520	E		
2	61,054	E B	3961,051	00
5	61,807			
1	62,120			
1	63,049			
4	63,522	E		
4	64,333	E	3964,326	1
6	64,634	E	3964,663 R	Ce Fe 3
1	66,071		3966,069	2
6	67,182	E d	3967,194	0 Nd?
4	67,662	E		
4	68,622			
3	69,418			
4	70,200	E		
4	70,596	E		
5	70,797	E	3970,803	0
6	71,849	E	3971,863	00
3	72,037			
6	72,220	E		
2	73,200	E		
2	74,168	E	3974,164	000
3	74,360	E		
2	74,698			
6	75,225	E	3975,197	00 Nd?
1	76,229	E	3976,230	2
1	76,416		3976,416	00
3	76,953			
2	77,272			
3	77,701	E	3977,716	00 N
5	77,962	E		
6	78,806	E	3978,809 R	Co-Cr, Ce 3
4	80,105	E		
2	80,441		3988,441	00
6	81,047	E		
3	82,049	E		
3	82,364	E		
6	83,060	E		
6	83,453	E		
6	84,852	E B		
3	86,545	E		
5	89,600	E		
4	90,254	E B		
3	90,839	E		
2	91,480	E		
6	92,536	E	3992,538 R	1
5	93,061	E B		
6	93,988	E		
3	94,726	E		
2	95,591	E		
3	96,635	E		
3	97,641	E		
4	97,876	E		
6	99,448	E	3999,463	000

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
5	4001,207	E	3940,197	000
5	01,702	E		
5	01,886	E	4001,878	000
4	02,986	E		
4	03,113	E		
4	03,329	E		
6	03,934	EBd		
3	04,763	E		
1	05,404			
5	05,796	E d	4005,816	2 N
5	07,746	E N		
1	08,615			
3	08,822	E	4008,821	00
2	09,248	E		
3	09,446		4009,423	0
3	11,719	E		
3	12,618	B		
6	15,053	E B	4015,086 R	Ce 0 Nd?
5	16,035	E	4016,027	00
1	17,265		4017,244	3
3	17,764			
1	18,376			
5	19,212	EN,d	4019,201	Ni-Ce 1
3	19,449	E d	4019,450	Co 0
3	19,639	E		
5	20,065	E		
2	20,708	E		
5	22,442	E		
3	23,539	E	4023,533	Co, — 3
6	24,657	EBN		
5	25,307	E	4025,286	Ti, — 3
1	26,048	E		
2	27,215	E		
4	27,850	E		
2	28,030			
2	28,161			
6	28,580	E B	4028,497	Ti, — 4
1	29,424	E	4029,445	000
1	29,920	E		
3	30,329	E		
5	30,511	E		
2	31,492	E	4031,492	0
3	32,714			
3	33,945	E	4033,946	00
5	37,552	E		
4	38,833			
3	39,426		4039,444	0 N
6	40,059	E		
3	40,985	EBN	4040,937 R	Ce, Nd, Co, 1 d?
2	41,425	E		
6	42,290	E N	4042,297	000
1	42,791	E B		
3	43,624	E		
4	45,390	E	4045,371 R	Ce, Mn 1 N
1	46,084			
6	46,495	E	4046,490	00 N
3	47,438	E d	4047,461 R	Ce-Te 2

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4048,532	E d	4048,549	oo N
3	49,194	E		
2	49,341			
2	49,518			
1	49,948	E		
3	50,982	E	4050,963	ooo
5	51,581	E		
5	52,161	E		
1	53,227			
6	53,652	E B d	4053,639	oo
6	55,140	E d		
2	55,997	E	4056,007	ooo
1	56,483			
4	57,047	E	4057,055	oo N
4	58,406	E d		
3	58,903	E d		
1	59,476			
5	60,614	E		
2	61,565	E		
5	62,369	E	4062,385	oo
6	63,076	E		
3	64,057	E		
3	65,048	E		
3	65,293	E		
5	66,637	E d		
5	67,421	E		
4	68,581	E		
6	68,972	E	4068,999	ooo
3	70,234	E		
3	70,996	E		
4	71,225	E		
6	72,001	E		
5	73,064	E B	4073,052	Ce oo Nd?
6	73,613	E B d	4073,637	Ce o
5	73,876	E		
1	74,269			
2	74,789	E		
6	75,934	E B	{ 4075,857	Ce o
			4075,995	Ce oo
5	76,378	E	4076,375 R	Fe, Ce 1
1	77,013	E		
6	77,614	E		
6	78,469	E		
3	79,123	E		
2	79,434	E		
5	79,824	E		
5	80,584	E	4080,588	oo
6	81,373	E	4081,385 R	Zr, Ce o
6	83,370	E	4083,376 R	Mn, Ce o
3	83,626	E		
3	83,778	E		
6	85,381	E B	4085,408 R	—, Ce 1
4	86,584	E		
6	87,486	E	4087,482	ooo
3	87,725	E		
2	88,737	E		
5	89,004	E B	4089,000	oo

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
4	4089,126	E		
3	89,898	E		
4	90,620	E		
4	91,091	E		
3	92,239	E	4092,248	oo
6	92,869	E d		
6	94,114	E d		
1	95,967	E	4095,968	ooo
5	99,148	E		
1	99,535			
3	99,909	E		
6	4101,946	E d		
4	02,525	E		
4	04,589	E		
6	05,149			
4	06,298	E	4106,294	ooo
4	07,047	E		
6	07,588	E B d	4107,649 R	Ce – Fe – Zr 5
3	07,951	E		
3	08,409	E		
2	08,884	E		
3	09,704	E		
3	09,958			
6	10,547	E	4110,547	oo
4	10,994	E		
6	11,553	E	4111,509 R	Ce? 1
3	12,075	E		
1	13,698			
5	13,890	E		
3	14,304	E		
6	15,537	E B	4115,533	oo N
5	17,180	E		
5	17,424	E B	4117,414	oo
5	17,740	E	4117,741	oo
6	18,294	E		
5	19,164	E		
6	19,993	E B		
6	20,974	E B		
2	21,755	E		
6	23,390	E	4123,384	La 12
5	23,648	E	4123,646	Ce, V – Mn 1
6	24,021	E	4124,030 R	Ce? oo
6	24,945	E	4124,938	o
1	25,594	E		
3	25,938	E		
3	26,810	E	4126,798	oo
6	27,512	E B	4127,529 R	Ce oo
5	27,898	E		
4	28,212	E B		
4	28,509	E		
4	29,328	E	4129,337 R	Ce, – 3
6	30,859	E	3130,847	ooo
6	31,251	E B		
2	32,014			
4	32,473	E		
3	32,778	E		
6	34,012	E B N	4133,965 R	Ce o

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
1	4135,261				6	4185.506	E	4185,523	oo N
6	35,583	E B			6	86,760	E B	4186,778 R	Ce – Zr 2 N
3	36,046	E			6	87,490	E	4187,496	C oo
3	37,053	E	4137,033	ooo	2	89,366	E		
3	37,606	E			3	89,816	E		
6	37,788	E B	4137,809 R	Fe, Ce 1	5	90,780	E		
5	38,253	E	4138,288	oo N	2	91,204		4191,240	oo N
5	38,492	E	4138,515	o N	2	91,523			
3	39,581	E			6	93,250	E	4193,274	oo Nd?
2	39,959	E			5	93,448	E	4193,433	oo
2	40,663	E			6	94,036	E	4194,035	C oo
3	40,891	E			5	95,085	E		
1	42,192		4142,180	oo N	1	95,452			
6	42,550	E B	4142,562 R	Ce oo	3	96,000		4195,987	oo N
4	42,961	E			6	96,499	E		
5	44,649	E	4144,674 R	Ce? o Nd	3	97,695	E	4197,699	La 2
6	45,138	E B	4145,152 R	Ce o	4	97,849			
6	46,382	E			5	98,176	E		
4	48,309	E	4148,330	oo	4	98,606			
5	49,044	E			6	98,838	E B		
1	50,106	EBN	4150,056 R	Ce oo	5	4201,423	E	4201,427	oo
6	51,055	E B	4150,964 R	Ce oo N	6	03,001	E B		
6	52,168	E N	4152,242 R	Ce? 1	2	03,674	E		
6	53,073		4153,071	oo N	3	04,918	E	4204,916	2
2	53,273	E	4153,283	ooo	2	05,329	E		
5	54,062				1	05,970	E		
3	55,378	E			2	06,065		4206,059	oo
4	55,783	E			2	06,996			
6	59,181	E B			1	08,391			
4	60,305	E			1	08,607		4208,609	oo
5	61,322	E			6	09,578	E B		
1	61,963		4161,961	Sr 1	3	10,174	E		
2	62,095		4162,110	ooo N	4	13.207	E		
3	62,423				6	14,206	E	4214,198	oo
5	62,785	E			1	14,853			
1	63,025				1	17,406		4217,420	1
6	63,681	E			6	17,753	E		
1	64,132				2	19,539			
6	65,760	E B	4165,759 R	Ce, – 2	2	19,867			
2	66,353		4166,356	oo	1	20,340		4220,330	oo
5	66,813	E	4166,823	oo Nd?	1	20,716			
6	67,038	E B	4167,013	oo Nd?	2	20,936			
2	67,741		4167,737	1 Nd?	3	21,717			
5	67,959	E			1	21,910			
6	70,054	E	4171,213	Ti, – 4	1	22,742	E B		
2	71,201				6	24,053	E	4224,060	oo
3	71,552				5	24,728	E		
5	72,316	E	4172,296 R	Fe – Ce 2	3	25,899			
2	74,095		4174,095	Fe 3	2	26,895			
4	74,632	E	4174,647	ooo	3	27,558			
4	75,400	E	4175,383	ooo	3	27,899	E B		
4	76,248	E	4176,222	ooo	6	28,450	E	4228,475	oo N
5	76,880	E			3	28,994			
2	79,253				1	30,298			
3	79,463	E			3	30,713			
6	81,253	E	4181,243	oo	1	31,914	E		
2	82,385		4182,376	oo d?	6	32,204	E	4232,201	ooo N

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
4	4232,723	E			1	4268,007			
4	33,350	E			3	68,472	E		
2	34,116				5	69,425	E		
5	34,361	E			6	70,347	E		
3	34,879	E	4234,895	000 N	6	70,884	E	4270,880	00 N
5	36,167				5	73,605	E		
3	36,495				5	75,731	E		
2	37,349				1	77,856			
2	37,953		4237,946	000	3	78,423			
2	38,696				6	79,017	E		
1	39,185		4239,203	0000	5	80,303	E		
6	39,820				5	81,143	E		
3	40,050	E			5	81,316	E		
1	41,561				1	82,082			
5	41,799				3	83,722		4283,705	000
6	42,151	E	4242,167	000	6	85,526	E	4285,525	1
1	42,873	E			1	87,079			
2	43,455				1	87,299			
1	43,888	E			1	87,771			
1	44,719		4244,717	0000	6	88,813	E		
2	45,075		4245,104	0000	5	89,619			
1	45,698		4245,671	0000	6	90,154	E B		
6	46,107	E B			2	90,761			
3	46,541	E			1	91,030		4291,035	1
6	46,872	E B			1	91,704			
3	47,608		4247,591	Fe 4	5	92,743	E	4292,739	000
3	48,262				5	92,922	E	4292,940	0000
6	48,829	E B			2	93,052		4293,035	0000
1	49,638		4249,648	1 N	3	94,885	E		
1	49,824				2	95,024		4295,015	0000
3	50,839				5	96,202	E		
2	50,983				3	96,515	E		
1	51,534				6	96,801	E B		
3	51,764				3	99,236			
3	52,023	E	4252,043	000	6	99,487	E		
6	53,513	E	4253,522	00	6	4300,451	E B		
2	54,902				3	01,000			
2	55,069				4	02,791			
3	55,538				4	04,427	E	4204,415	1
6	55,945	E B			4	04,861	E		
3	56,173		4256,177	00	5	05,273	E		
5	56,318	E			2	05,751		4305,772	000
4	57,292	E	4257,294	00 N	6	06,845	E B	4306,858	2
2	58,573				6	09,887	E	4309,876	1
2	58,875		4258,885	1 N	1	10,532			
2	59,233				5	10,854	E	4310,862	2 N
4	59,926	E	4259,917	0 N	5	11,732	E		
1	60,402				2	13,255			
1	60,709				1	13,748			
3	61,339	E			1	14,622			
5	63,600	E			2	15,091			
3	64,115		4264,128	1	3	15,561			
5	64,544	E			2	15,830			
2	65,870				5	17,484	E	4317,484	Zr 0 N
2	66,088				3	18,153			
1	66,242		4266,233	000	2	18,796			
3	67,394	E			2	19,232		4319,252	000 N

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	4320,870	EB		
3	21,412		4321,395	oo
2	22,954			
5	24,951	E		
3	26,983	E		
1	30,098			
6	30,601	E	4330,609	o
5	31,919	E	4331,944	oo N
6	32,863	E		
1	33,926		4333,925	La 1 N
2	35,034	E		
2	35,657			
6	36,425	E	4336,433	oo
2	37,575			
6	37,946	E	4337,945	Sr? oo
6	39,480	E		
3	40,726	E		
3	42,322	E		
3	42,632	E		
1	42,876			
2	44,041		4344,015	oooo
2	44,469		4344,451	Ti, — 2
1	45,098			
5	45,635			
5	46,136	E		
3	46,608	E		
3	47,777			
3	47,877			
2	48,370			
2	48,498		4348,497	1 N
1	48,760			
6	49,956	EB	4349,967	oo
2	50,668			
1	53,294			
3	53,545	E		
2	53,666		4353,678	oo N
2	54,029			
1	54,589		4354,597	oo
1	55,030			
2	55,610			
2	56,938			
1	57,135			
3	58,085			
4	59,249	E	4359,236	ooo
3	60,352	E		
3	60,606	E		
2	61,540			
5	61,829	E	4361,828	ooo
1	63,573			
2	64,299			
6	64,807	E	4364,827 R	Ce oo
2	65,696		4365,694	o
4	67,182	E		
2	67,497		4367,495	oo
4	67,735	E		
4	68,411	E		
4	69,422	E	4369,428	oo

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
1	4370,834		4370,815	oo
3	72,581	E		
3	73,401			
6	73,990	E		
3	75,357		4375,358	o Nd?
6	76,000	E		
1	77,038			
1	78,719			
4	80,238	E		
1	81,355			
3	81,970	E		
6	82,334	E	4382,325	oo
3	83,756			
2	83,852		4383,879	ooo N
3	86,536	E		
6	87,005	EB	4387,007	Ti? 1
5	88,188	E		
5	90,448	E		
6	91,804	EB		
5	93,357	E		
4	94,974	E		
3	96,767	E	4396,790	oo N
2	97,454			
1	98,038			
6	98,963	E		
6	99,365	E	4399,379	oo
2	4400,337		4400,343	Zr o Nd?
4	00,714	E	4400,738	V 1
3	01,040	E		
1	02,172			
1	03,228		4403,241	oo
3	03,473			
1	03,744			
2	05,476		4405,472	ooo
3	05,641	E		
5	07,439	E	4407,432	o N
3	09,043	E		
6	10,876	E		
2	11,869		4411,882	oo N
4	12,191	E		
4	13,374	E		
3	13,983	E		
6	17,076	E		
6	18,086			
3	18,612		4418,590	oo
5	23,548	E		
1	24,486			
6	27,245	E		
6	28,093	E	4428,083	oo N
6	28,605	E		
6	29,412	E		
3	30,167	E		
2	32,900	E	4432,904	oo N
2	33,088		4433,089	ooo N
2	33,892			
1	36,374			
3	37,790	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	4439,412	E			1	4518,201	E	4518,198	Ti 3
5	41,058	E			5	19,774	E		
1	41,790				1	20,597			
5	43,918	E			2	22,254			
6	44,554	E			1	22,649			
6	44,861	EB	4444,862	oo	6	23,244	E	4523,250	o
2	46,329				1	24,770			
6	49,480	EB	4449,507	oo	1	25,024			
6	50,889	EB			1	26,531			
2	52,722				6	27,509	E		
2	53,344		4453,328	oo	2	28,123			
3	55,162				6	28,634	E	4528,647	o N
3	55,826	E	4455,815	ooo N	2	30,081			
2	57,941	E	4457,940	V oo N	1	30,999			
6	60,343	EB			1	31,475			
6	61,297	E			1	31,808			
6	63,570	EB	4463,569	Ti — Ni o	4	32,669	E		
3	64,339				2	34,393			
4	64,858	E			2	36,841		4536,853	oooo
2	65,602				4	37,068	E	4537,075	ooo
2	67,694	E			4	38,051	E		
6	71,376	EB			4	39,252	E	4539,262	oo
3	71,779				6	39,894	E		
6	72,867	E			6	45,128	E	4545,142	oo N
4	74,866	E			2	46,044			
2	77,364				1	49,059	E	4549,069	ooo
6	79,536	E			3	49,805		4549,808	Ti — Co 6 d?
3	83,528		4483,513	oooo	4	50,468	E		
6	84,043	EB			6	51,466	E	4551,458	ooo
5	84,990	E	4484,993	ooo	3	54,720		4554.707	ooo
4	85,662	E			3	55,601			
6	87,063	EB	4487,076	o	2	55,773			
2	88,981				3	56,359			
1	89,697				3	57,209			
1	91,481				4	57,578			
2	93,118		4493,132	ooo	2	58,224			
2	93,397		4493,391	ooo	6	58,776	E		
5	94.397	E			2	59,087		4559,106	oooo
5	95,559	E			2	59,374			
5	96,401	E	4496,409	oo	1	59,745		4559,728	oooo
6	98,011	E	4498,030	ooo	6	60,454	E	4560,457	oo
1	99,932				3	60,753		4560,740	ooo
4	4500,512	E	4500,537	oo	6	61,140	E	4561,145	oo
2	01,885				1	61,471			
1	02,001				2	61,719			
1	06,045				6	62,546	E	4562,541	o
1	06,585	E			2	63,213			
1	07,931		4507,919	oo	4	63,528			
4	08,256	E	4508,250	oo	2	64,044			
2	08,904				3	64,929			
5	09,340	E			4	65,424	E		
2	10,341		4510,344	oooo	6	66,025	E	4566,031	ooo
3	11,094				2	67,324		4567,345	oooo
4	11,819	E			3	67,579		4567,584	oo N
1	14,630				1	68,189			
6	16,036	E	4516,037	oo N	1	68,718			
2	16,466				1	69,298			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
5	4569,837				4	4605,654		4605,640	00
1	70,247				6	06,593	E		
2	70,809		4570,781	000 Nd?	1	07,263		4607,274	00 N
2	71,637		4571,618	0	1	07,460			
2	72,162				2	07,901			
6	72,476	E			2	08,122			
5	72,953	E			3	08,661			
1	73,267				4	08,932			
1	73,613				1	09,533		4609,540	000
1	74,068				1	09,827		4609,833	000 N
1	74,268				2	10,486			
1	74,954				2	10,638			
1	75,273		4575,286	00	5	11,730			
1	75,954		4575,964	0	2	12,113			
5	76,646				5	13,212			
1	76,954		4576,957	000	2	13,711			
1	77,831				1	14,160			
1	78,226		4578,220	00 Nd?	2	14,386		4614,388	Fe? 1
1	78,633				2	15,112		4615,114	0000 N
5	78,962	E			3	15,358	E		
5	79,433	E			3	16,234			
2	81,256				1	16,567			
2	82,203				1	18,218			
1	82,673	E	4582,683	00 N	1	18,756			
6	82,972				3	19,101			
1	83,254				1	20,224			
2	84,327				1	20,718			
3	86,376				2	21,895			
1	86,907		4586,896	000 N	3	23,634			
1	88,600				2	24,371			
5	89,333				3	24,530			
5	89,541				6	25,075	E	4625,074	00 N
3	89,954				2	25,480		4625,489	00 N
2	90,329				1	26,471			
1	90,661		4590,664	000 N	2	27,566			
1	90,876				6	28,333	E	4628,335	0
5	91,297	E	4591,290	00	3	30,973			
2	91,738				5	32,466	E		
1	92,070				4	36,885			
1	92,399		4592,393	00	2	38,203			
3	93,080				1	38,499			
6	94,124	E	4594,113	0	2	38,893		4638,879	00 N
1	95,243				1	39,297			
1	95,790				1	40,365			
2	96,302				2	40,594			
3	97,097		4597,080	Co 0 N	4	41,174			
5	97,352				1	42,034			
2	97,969				3	42,425		4642,424	00
4	99,208				1	42,767		4642,765	00 N
2	99,772				1	43,160			
1	4600,397		4600,383	00 N	2	43,317			
4	01,551		4601,557	00	3	43,918		4643,912	00 N
1	02,695				6	44,365			
1	02,894				1	45,774			
1	03,580				2	45,958		4645,965	00
4	04,394				1	47,076			
1	05,049				6	47,552			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4648,677				4	4685,380			
2	48,987				1	86,289		4686,296	0000
1	49,628				5	86,933		4686,924	00 N
2	50,044				1	87,356		4687,358	00
3	50,668				3	87,776			
1	50,971		4650,985	00	4	89,068			
1	51,623				4	89,652			
2	51,865				4	90,331			
2	52,500				4	90,641			
1	52,976				5	92,188			
1	53,590				2	94,509			
6	54,457				5	95,048		4695,042	Fe ? 1
1	55,381				2	95,296			
4	56,159				2	95,541			
1	56,797				2	96,672		4696,687	00
2	57,165		4657,154	1	3	96,931		4696,930	000
4	57,382		4657,380	Ti ? 2	2	97,303			
4	57,698				1	97,655			
3	58,523				2	97,919			
5	59,592				2	99,068			
4	60,112				1	4700,776			
3	61,795				4	01,613			
1	62,195				4	02,167			
5	63,410				4	02,897			
2	64,296				4	04,163			
4	65,449		4665,430	000	2	05,733			
1	66,232				2	06,003			
4	66,879				2	06,634			
1	67,521				2	07,171			
1	68,010				2	07,399			
1	68,542		4668,550	00 N	5	08,100			
1	68,707				1	09,451			
2	68,922				4	10,165			
6	69,683				1	10,987			
4	70,265				1	11,480			
5	70,886				2	12,607			
3	71,563				1	13,322			
1	71,861		4671,858	Mn 0	1	13,730			
1	72,077		4672,087	000	6	14,200			
2	72,382		4672,370	000	5	15,000			
1	73,177				5	18,060		4718,065	00
2	73,544				4	18,646			
2	74,667				1	19,351			
1	75,060		4675,053	000	2	19,685		4719,690	0
1	75,419				1	21,180			
2	76,405		4676,409	00	1	21,996			
2	78,188		4678,170	000	4	22,465		4722,464	000
4	78,768				2	22,916		4722,940	00
3	79,079				4	23,491			
2	79,235		4679,249	000	2	24,460			
2	79,578		4679,594	000 N	2	24,998			
6	80,305				6	25,253			
4	80,606				2	27,015			
4	81,156				2	27,362			
2	82,075				3	27,796			
2	83,194				2	28,884			
6	84,778		4684,774 R	Ce 0	2	29,442		4729,460	00

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4729,809				6	4774,117			
5	30,274				2	74,985			
2	31,225				2	75,229			
3	32,533				3	75,628			
5	33,707				2	75,971			
3	34,034				2	76,417			
2	34,844		4734,847	0000	1	76,638			
3	35,505		4735,492	000	2	77,060			
2	36,871				2	77,390		4777,370	0000
2	37,121				3	80,428			
6	37,418				2	81,899			
4	39,294		4739,291	Mn 3	2	82,389			
5	39,679				2	83,549			
1	40,757				3	84,133			
1	41,274				2	84 948			
5	41,795				2	85,349			
1	42,208				2	86,710			
2	42,371				3	87,329			
2	43,428				2	88,411		4788,403	0000
2	43,630				2	88,573			
2	43,881				2	89,009			
1	44,273				2	89,411			
5	45,101				4	89,832			
6	47,318				2	91,873			
2	48,415				2	93,280			
2	49,389				3	93,480			
3	49,654				3	95,351			
2	50,372				3	95,739			
1	50,775				2	97,575			
2	50,970				1	98,633			
3	51,704				1	99,507			
3	52,432				4	4801,085			
2	52,732				2	04,145			
3	53,788				2	04,813		4804,833	000
5	55,692		4755,714	0000	3	06,090			
1	56,728				2	06,356			
2	57,592				2	06,678			
6	58,018		4758,042	000 Nd?	2	07,174		4807,179	Ni 2
2	58,680				1	07,857			
1	59,318				2	08,787			
4	60,072				1	09,234			
2	60,958		4760,935	000	1	10,561			
2	61,431		4761,439	000 N	1	10,956			
1	62,138				2	12,671			
1	63,031				2	14,704			
5	64,073				1	15,756			
1	64,637				1	17,390			
3	64,964				1	17,690			
2	65,450				1	17,823		4817,820	0000
1	65,871				2	18,481			
1	66,330				2	18,714			
2	67,731				2	20,207			
3	68,380				1	20,773			
5	68,958				2	22,278			
2	69,423				3	22,723			
2	69,929				3	25,935			
1	73,469		4773,471	0000	2	26,460			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4829,226				1	4888,433			
2	29,783				1	89,733			
3	29,978				2	90,513			
1	31,709				1	91,417			
1	33,269				2	92,026			
1	34,213				5	94,113			
2	35,447				1	94,911			
2	35,849				1	95,717			
4	36,877				2	96,130			
2	37,292				2	98,498			
1	37,647				3	4900,056			
1	38,571				1	00,385			
1	39,149				2	01,556			
1	39,820				1	01,805		4801,793	000 N
3	40,976				1	03,874			
1	42,431				1	04,301			
1	42,968				2	04,890			
1	43,239				2	08,235			
2	44,433				2	10,078			
2	45,700				1	11,470			
3	46,765				4	15,091			
2	47,104				2	15,470			
5	48,065				2	15,817			
2	48,431		4848,438	2	1	19,819			
4	50,093				2	24,410			
3	50,387		4850,386	000	1	24,999			
2	50,838				2	28,256		4828,241	000
2	51,061				2	30,855			
1	52,556				2	36,440			
2	52,822				2	39,287			
2	53,822				1	39,808			
1	55,189				5	43,614		4943,623	0000
2	55,848				2	43,980			
1	57,540				5	44,780			
1	58,200				2	46,765		4946,778	00
3	58,903				2	49,693			
2	59,675		4859,667	0000	1	54,213			
1	61,914				1	56,422			
2	62,706				1	58,598			
2	63,407				2	61,640			
1	63,843				1	62,955			
2	65,306				1	65,313			
2	66,554				1	66,535			
2	68,749				2	68,557		4968,569	00
1	69,824				3	84,590			
1	71,033				2	88,840			
1	72,035				1	89,452			
2	72,418				1	91,161			
1	72,978				3	92,537			
4	74,144				2	94,607			
1	74,490				2	94,863			
1	77,642				2	98,600			
1	79,393				3	5002,939			
1	81,717				2	03,605			
5	82,627								

Die mittlere Genauigkeit meiner Messungen dürfte wohl 0,005 A nicht überschreiten, wie sich aus den oben angegebenen Normalen ergibt. Außer dem Linienspektrum des Ce sind auch einzelne Banden zu bemerken, so z. B. bei 3801 und 3846, deren Linien aber so gedrängt liegen und von so geringer Intensität sind, daß ein Ausmessen mit der verwandten Dispersion aussichtslos erscheint.

Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kayser, für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und mit der er mir während der Ausführung immer zur Seite gestanden hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Z. f. w. Ph. **1.** 325 bis 342. 1903.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektr. **1.** Kap. V § 567 und Kap. VI, § 630.

3) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Physik. **3.** 4. Folge.

4) H. A. Rowland, A preliminary table of solar spektrum wave-lengths. Chicago **1896.**

5) Exner und Haschek, Bogenspektren der Elemente, **1** und **2.** 1904.

6) Bertram, Die Bogenspektra von Ne und Pr. Inaug.-Diss. Bonn 1905.

Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.

I. Teil.[1]

Von H. Erfle.

(Nach der Inauguraldissertation vom Verfasser vereinfacht und auszugsweise mitgeteilt;[2]) dort ist auch die Literatur über Theorie und Beobachtungsmaterial vollständiger zitiert.)

Die Elektronentheorie erklärt bekanntlich die Dispersion und Absorption des Lichtes durch das Mitschwingen elektrischer Ladungen; speziell hat P. Drude[3]) den Schluß gezogen, daß die Eigenschwingungen im Ultraviolett hervorgebracht werden durch die negativen Elektronen mit konstantem Verhältnis von Ladung zur Masse $e/m = 1{,}5 \cdot 10^7$, daß dagegen die ultraroten Eigenschwingungen

der positiv geladenen Molekülmasse oder Atomen bzw. Atomgruppen mit positiver Ladung zuzuschreiben sind. Der von Drude aus der Dispersion des Wasserstoffgases berechnete Wert $e/m = 1,5 \cdot 10^7$ stimmt der Größenordnung nach mit den aus dem Zeemanphänomen und aus Kathodenstrahlversuchen erhaltenen Zahlen für e/m überein (und mit denen aus Versuchen an β-Strahlen). Drude hat ferner gezeigt, daß es möglich ist, aus der Dispersion einen unteren Grenzwert p für die *Gesamtzahl* schwingungsfähiger *Elektronen* mit Eigenschwingungen im Ultraviolett *pro Molekül* zu berechnen, oder, wenn man eine Annahme über die Anzahl der Eigenschwingungen im Ultraviolett macht, die Zahl p_v der Elektronen mit der Eigenwellenlänge λ_v pro Molekül;[4]) auch gab Drude zwei Formeln an zur Vorausberechnung des den Einfluß der ultraroten Absorption auf den Brechungsindex darstellenden Koeffizienten k der Dispersionsformel — eine allgemeine Formel unter Annahme von mehreren ultraroten Eigenschwingungen und eine spezielle Formel für k unter Annahme *einer* ultraroten Eigenschwingung; die letztere lautet: .

$$(1) \qquad k = 0,296 \cdot 10^8 \cdot d \cdot \frac{v^2}{M^2} \cdot {}^{5})$$

Für Flußspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz, Schwefelkohlenstoff, Wasser ergab (1) Übereinstimmung mit dem aus Dispersionsmessungen bestimmten Koeffizienten k der Kettelerschen Dispersionsformel:

$$(2) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

Um (1) und die anderen Konsequenzen der Drudeschen Theorie zu prüfen, habe ich die Dispersion dreier Flüssigkeiten (Benzol, α = Monobromnaphtalin und Methyljodid) im sichtbaren Spektrum nach der „Autokollimationsmethode“ (Abbe) gemessen.[6]) Bei dieser wird der Einfallswinkel der Strahlen bestimmter Farbe an der dem Fernrohr zugekehrten Prismenfläche gemessen, der zugehörige Brechungswinkel ist gleich dem brechenden Winkel des Prismas; besonders einfach und genau ist bei der Abbeschen Autokollimationsmethode die Dispersionsmessung mittels der „Dispersionstrommel“; wie ich gezeigt habe,[7]) kommt es bei Berechnung des Grenzwertes p gerade auf eine genaue *Dispersions*messung an, weniger auf die absoluten Werte der Brechungsindizes. Der kleine prinzipielle Fehler der Abbeschen Methode, der daraus entsteht, daß in Wirklichkeit das Zusammenfallen des Spaltbildes mit dem Spalt nicht direkt beobachtet werden kann, weil der Spalt von dem Reflexionsprisma bedeckt ist, gibt bei dem von mir benutzten Zeißschen Spektrometer erst Korrektionen von 5—7 Einheiten der sechsten Dezimale des Brechungsindex. Zur Prüfung der Genauigkeit meiner Dispersions-

messungen habe ich auch das Pulfrichsche Kriterium über die Änderung der Neigungstangente mit abnehmender Wellenlänge verwendet. Nach Pulfrich[8]) gilt nämlich der Satz: „Für alle *durchsichtigen* festen Körper und Flüssigkeiten geht die anfängliche Abnahme der Neigungstangente vom roten zum blauen Ende des Spektrums durch ein Minimum in eine Zunahme über; liegt jedoch dieses Minimum im Ultrarot, dann nimmt die Neigungstangente vom roten zum blauen Ende kontinuierlich zu.“ Die Neigungstangente der Refraktionskurve $n = f(1/\lambda^2)$ folgt aus

$$(3) \qquad \operatorname{tang} \alpha = \frac{n_2 - n_1}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = \frac{\delta n}{\delta\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)}.$$

Schon eine graphische Darstellung der Brechungsexponenten als Funktion von $1/\lambda^2$ zeigte, daß für keine der drei untersuchten Substanzen die abgekürzte Formel $n = A + B/\lambda^2$ gilt, da die erhaltenen Kurven konkav nach oben waren, also von der Geraden abwichen. Das wird bestätigt durch folgende Tabelle, bei der zur Rechnung nach (3) λ in μ gemessen ist.

Tabelle 1.

n für Benzol	λ in μ	$10^4 \cdot \operatorname{tg} \alpha$
1,49260	0,768523	
		82
1,50238	0,589317	
		84
1,50418	0,568565	
		90
1,51286	0,49655	
		94
1,51909	0,460237	
		101,5
1,53318	0,404582	

Mitte des Intervalls in μ	$10^4 \cdot \operatorname{tg} \alpha$	
	α-Monobrom-naphthalin	Methyl-jodid
0,630	157	91
0,543	174	97
0,479	193	103
0,437	223	109

Das Minimum der Neigungstangente der Refraktionskurve liegt also für die drei untersuchten Flüssigkeiten im Ultrarot.

Da also hiernach die einfache Cauchysche Formel auf diese Flüssigkeiten nicht angewandt werden darf, so bestimmte ich aus meinen Messungen die Konstanten der Kettelerschen Formel (2), welche eine Abkürzung der allgemeinen Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel ist:

$$(4) \qquad n^2 = b^2 + \sum_h \frac{M_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2},$$

wo $M_h = \mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2$.

Ich will zunächst eine Erklärung der vorkommenden Bezeichnungen geben:

$\mathfrak{N}_h$ Zahl der Elektronen bez. positiv geladenen Atome (Atomgruppen) der Gattung h in 1 ccm.

ϑ_h „Beweglichkeit“ des Elektrons[9]) ($\vartheta_h/4\pi$ gibt an, um wieviel ein

Elektron mit der Ladung 1 elektrostatische Einheit durch eine elektr. Kraft 1 [elektrostatisch gemessen] aus der Ruhelage herausgezogen wird).

r_h Reibungskoeffizient für die Elektronen der Gattung h.

m_h Masse eines Elektrons der $h$ten Gattung in Gramm.[10])

e_h die elektromagnetisch gemessene Ladung eines Elektrons.[11])

$\mathfrak{N}_h \vartheta_h = \mathfrak{m}_h$ Dielektrizitätskonstante der $h$ten Elektronengattung.

λ_h Wellenlänge der Eigenschwingung dieser Elektronen.

M_h Atomgewicht der schwingenden positiv geladenen Atomgruppe, d. h. deren Masse $m_h = \mathsf{M}_h \cdot H$, wo

H die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff.

M das Molekulargewicht der Substanz.

d Dichte der Substanz für die Temperatur, bei welcher die Brechungsindizes gemessen sind.

p_h Anzahl der Elektronen mit der Eigenwellenlänge λ_h, die pro Molekül vorhanden sind.

p' Zahl der lose an das Atom (bez. Molekül) gebundenen Elektronen.[12])

p unterer Grenzwert für die *Gesamt*zahl schwingungsfähiger Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett pro Molekül.

v Summe der im Molekül enthaltenen Valenzen.

$\varepsilon = b^2 = 1 + \Sigma \mathfrak{N}_h \vartheta_h$ Dielektrizitätskonstante der Substanz für die betr. Temperatur.

n Brechungsindex gegen das Vakuum.[13])

λ Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.[13])

Die wichtigsten der von Drude abgeleiteten Beziehungen sind die folgenden:

(6) $$\lambda_h^2 = \pi \cdot \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2},$$

(7) $$\mathfrak{N}_h = \frac{p_h}{H} \cdot \frac{d}{\mathsf{M}},$$

(8) $$\pi \frac{M_h}{\lambda_h^4} = \pi \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{\lambda_h^2} = \frac{e_h^2 \mathfrak{N}_h}{m_h} = p_h \cdot \frac{e_h}{m_h} \cdot \frac{e_h}{H} \cdot \frac{d}{\mathsf{M}}.$$

Es sei e das elektromagnetisch gemessene Elementarquantum der Elektrizität; dann ist speziell für die ultravioletten Elektronen, da e/H aus der Elektrolyse bestimmt ist zu $0{,}965 \cdot 10^4$,

(9) $$p_v \cdot \frac{e}{m} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{M_v}{\lambda_v^4} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{D}{\lambda_v^2}.$$

Zur Berechnung von p dient die Formel:

(10) $$p = \frac{m}{\varkappa} \cdot 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{12}},$$

worin

$$(11) \qquad r = n^2 - 1 + k\lambda^2; \quad d_{12} = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}};$$

$$r_1 - r_2 = n_1^2 - n_2^2 + k(\lambda_1^2 - \lambda_2^2).$$

Auch an den drei von mir untersuchten Flüssigkeiten hat sich die von Drude aus seiner Theorie gezogene Folgerung bestätigt, daß *p mit wachsender Wellenlänge wächst*; und zwar wächst p um so rascher, je größer die größte Wellenlänge des ultravioletten Absorptionsgebietes ist. Die Größe p stellt nämlich die Summe der Elektronen im Molekül, welche durch ihre Beweglichkeit überhaupt Einfluß auf die Dispersion haben, mit um so größerer *Annäherung* dar, bei je größeren Wellenlängen λ die r_1, r_2, d_{12} gebildet werden, und je geringer die Unterschiede in den Eigenwellenlängen dieser Elektronen sind; aus diesem Grunde hat Drude noch die Grenze berechnet, der sich p für $\lambda = \infty$ nähert.[14])

Ich habe die Drudeschen Gleichungen in verschiedener Weise verwendet. Zunächst habe ich gezeigt,[15]) daß bei bekannter Eigenwellenlänge, Ladung, Masse und Dielektrizitätskonstanten $\mathfrak{N}_v \vartheta_v$ einer Elektronengattung auch die Zahl der Elektronen dieser Gattung im Kubikzentimeter, $\mathfrak{N}_v$, berechenbar ist mit Benutzung des elektrischen Elementarquantums; außerdem habe ich dort gezeigt, daß die absoluten Werte der Koeffizienten r_h und ϑ_h in (5) berechnet werden können. Man erhält nämlich ϑ_v aus (6) mit $\frac{e}{m} = 1{,}5 \cdot 10^7$ und $e = 1{,}13 \cdot 10^{-20}$, sodann $\mathfrak{N}_v$ aus den Konstanten $D = \mathfrak{N}_v \vartheta_v$ in (2). Die Loschmidtsche Zahl N (Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter eines Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Druck) ergibt sich aus $\mathfrak{N}_v$, wenn man noch für p_v eine bestimmte Zahl *annimmt*; $p_v = 1$ würde einen *oberen Grenzwert für N* ergeben. Dieser Wert für N folgt bei Gasen, welche bei 0° und 760 mm untersucht sind, direkt aus $N = \frac{\mathfrak{N}_v}{p_v}$, während bei Benutzung der Dispersionskonstanten fester und flüssiger Körper zunächst H aus (7) und N aus $\frac{8{,}985 \cdot 10^{-5}}{2H}$ folgt; man erhält so folgende Grenzwerte[16]) für N (in Klammern ist der Name der Substanz, deren Dispersionskonstanten benutzt wurden, und der angenommene Wert p_v angegeben):

$3{,}8 \cdot 10^{19}$ (H_2, gasförmig, $p_v = 2$); $2{,}3 \cdot 10^{19}$ (N_2, gasförmig, $p_v = 6$);
$4{,}0 \cdot 10^{19}$ (H_2O, flüssig, $p_v = 1$); $4{,}0 \cdot 10^{19}$ (CaF_2, fest, $p_v = 4$).

Aus (9) bestimmte ich $p_v \cdot e/m$ für Benzol zu $5{,}95 \cdot 10^7$, für α-Monobromnaphtalin $5{,}43 \cdot 10^7$ und bei Methyljodid $5{,}15 \cdot 10^7$. Diese drei Zahlen sind sehr wenig voneinander verschieden und zeigen den Einfluß der chemischen Konstitution fast gar nicht im

Gegensatz zu den Werten $p . e/m$, für die ich nach (10) und (11) fand:[17]) C_6H_6: $16{,}87 \cdot 10^7$; $C_{10}H_7Br$: $22{,}82 \cdot 10^7$ und CH_3I: $12{,}35 \cdot 10^7$. Der Berechnung von p_v liegt die willkürliche Annahme[18]) zugrunde, daß nur *eine* ultraviolette Eigenschwingung vorhanden sei, während die Berechnung von p nach (10) und (11) von einer solchen Voraussetzung frei ist. Bei der weiteren Anwendung der Drudeschen Theorie auf chemische Fragen werden daher wohl nur die Werte p in Betracht kommen, zu deren Berechnung die Konstanten der Dispersionsformel und die Anzahl der Absorptionsgebiete im Ultraviolett nicht bekannt zu sein brauchen, sondern nur die Kenntnis der Brechungsindizes für zwei Wellenlängen nötig ist.[19])

Zur Ermittlung der Größen r nach (11) soll der *Koeffizient k* bekannt sein; zum Zwecke der Berechnung von p im blauen Ende des sichtbaren Spektrums kann k näherungsweise gleich Null gesetzt werden. Was die Bestimmung von k aus Valenzsumme, Molekulargewicht und Dichte aus der speziellen Formel (1) betrifft, so habe ich gezeigt, daß für Benzol und α-Monobromnaphthalin (1) viel größere Werte als die Beobachtung ergiebt, während (1) für Methyljodid zuzutreffen scheint.[20]) Nach Drude versagt (1) überdies für die Alkohole, sowie für die Gase und Dämpfe, so daß wohl überhaupt die Gültigkeit von (1) eine sehr beschränkte ist; die andere von Drude gegebene (allgemeine) Formel für k läßt sich immer in Übereinstimmung mit der Beobachtung bringen,[21]) dasselbe gilt von der von Drude gegebenen Formel[22]) für einen oberen Grenzwert der ultraroten Eigenwellenlängen eines Stoffes:

$$\lambda_r \leqq \frac{M}{v_r} \cdot 1{,}84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{d}}, \text{ bzw. } \lambda_r \leqq \frac{M}{v_r} \cdot 1{,}84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\varepsilon - a^2}{d}}.$$

Die Differenz

$$\varepsilon - a^2 = \sum \mathfrak{N}_r \vartheta_r \tag{12}$$

ist gleich der Summe der Dielektrizitätskonstanten der Ionen, deren Eigenschwingungen im Ultrarot liegen. Wie aus (4), (2) und (12) folgt, ist

$$\lambda_r \leqq \sqrt{\frac{\varepsilon - a^2}{k}}; \tag{13}$$

d. h. (13) gibt einen *oberen* Grenzwert für die *ultraroten Eigenwellenlängen.* Ich fand (13) für Benzol in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Julius, Rubens und Aschkinass, für Methyljodid in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Iklé; für Bromnaphthalin scheinen keine Absorptionsmessungen im Ultrarot vorzuliegen.

Die Konstante λ_v in (2) ergibt die *ultraviolette* Eigenwellenlänge.[23]) Für Benzol berechnete ich aus meinen Messungen $\lambda_v =$

179 $\mu\mu$, aus den Messungen von H. Th. Simon $\lambda_v = 182{,}3\ \mu\mu$; nach J. Pauer hat das Absorptionsspektrum des Benzols im Ultraviolett Maxima bei 262, 255, 249, 243,5 und 238,5 $\mu\mu$; dies ist also in Übereinstimmung mit der Theorie.[24]) Für Bromnaphthalin ergab sich aus meinen Dispersionsmessungen $\lambda_v = 236{,}4\ \mu\mu$, übereinstimmend mit dem von F. F. Martens bei 228 und 232 $\mu\mu$ beobachteten Reflexionsmaximum. Für Methyljodid habe ich $\lambda_v = 174{,}7\ \mu\mu$ berechnet; Absorptionsmessungen im Ultraviolett sind nicht vorhanden.

Nach Drude ist die *Abhängigkeit des Grenzwertes p von der Wellenlänge* λ ein Zeichen dafür, daß die untersuchte Substanz mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzt; ich fand mit Benutzung dieses Kriteriums, daß Benzol, α-Monobromnaphthalin, Methyljodid und wohl die meisten organischen Verbindungen mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen.

Ich komme nun zu meinen *allgemeinen Folgerungen aus der Elektronentheorie des Lichtes.* Aus der Elektronentheorie[25]) in der von Drude und auch von W. Voigt gegebenen Form folgt das allgemeine Formelpaar für die Dispersion und Absorption:[26])

(14) $$n^2(1 - \varkappa^2) = 1 + \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h (\lambda^2 - \lambda_h^2)\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + g_h^2 \lambda^2}$$

und

(15) $$2n^2\varkappa = \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h g_h \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + g_h^2 \lambda^2},$$

wobei

(16) $$g_h = \frac{c}{2} r_h \vartheta_h,$$

(17) $$c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

Bei Gültigkeit der Dispersionsformeln (14) und (15) folgt für die Wellenlänge $\lambda = 0$ der Brechungsindex $n = 1$ und der Absorptionsindex $\varkappa = 0$;[27]) dieses Resultat gilt für alle Medien, wobei beliebig viele Absorptionsgebiete im ganzen Spektrum ($\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$) vorhanden sein dürfen. F. F. Martens[28]) hat schon früher den Brechungsindex für die Wellenlänge $\lambda = 0$, n_0, berechnet, indem er von der Formel ausging:

(18) $$n^2 = 1 + \sum \frac{\mathfrak{m}_h \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2}$$

(18) ist identisch mit (4); auch aus (18) folgt $n_0 = 1$, Martens jedoch berechnete n_0 aus

(19) $$n^2 = \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k\lambda^2,$$

welche Formel mit (2) identisch ist:

$$(20) \qquad \mathfrak{m}' = D = \mathfrak{N}_v \vartheta_v = \frac{M_v}{\lambda_v^2}, \; \lambda' = \lambda_v, \; \mathfrak{m} = 1 + \mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = a^2 - D.$$

Die Formel (19) erhält Martens, indem er den Einfluß der kleinen ultravioletten Eigenwellenlängen λ'' durch $\mathfrak{m}''$ darstellt, wo $\mathfrak{m}''$ das erste Glied der Reihe für $\mathfrak{m}''(\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2)$ ist; $\mathfrak{m} = 1 + \mathfrak{m}''$. Am Schlusse seiner Arbeit berechnet Martens aus (19) die Brechungsexponenten für die Wellenlänge 0 und findet dann natürlich $n_0 = \sqrt{\mathfrak{m}}$, also für verschiedene Substanzen verschiedene Werte; dieses Resultat ist aber nicht richtig, da die Reihenentwicklung von $\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2$ nur für $\lambda''/\lambda < 1$ gilt.

Ist für eine Elektronengattung g_h bekannt, dann kann aus (16) und (6) auch der *Reibungskoeffizient* r_h *dieser Elektronen* berechnet werden, der für die Lehre von der Strahlung von Interesse ist.[29]) Es ist nämlich[30]) nach (16) und (6):

$$(21) \qquad r_h = \frac{2 g_h}{c\, \vartheta_h} = \frac{2 g_h \cdot \pi \cdot m_h}{c \cdot e_h^2 \cdot \lambda_h^2}.$$

Ich finde hieraus für r_h im festen Cyanin die Größenordnung 10^{+6} [$\mathrm{cm}^{-3}\,\mathrm{sec}^{+1}$]; Drude hatte diesen Weg der Berechnung von r_h aus den Konstanten der Dispersionsformel noch nicht beschritten,[31]) da für Gase die Konstanten von (14) und (15) noch nicht bestimmt sind. Es ist ganz plausibel, daß für feste Körper und Flüssigkeiten r_h größer ist als für Gase (10—20 nach Drude).

Ich komme jetzt zu meinen *Folgerungen für die Änderung der Größen* λ_h, *der Elektronenbeweglichkeiten* ϑ_h *und des Koeffizienten* k *mit der Temperatur.* Drude bemerkt[32]) im Anschluß an seine Formel (35): „Es müßte, da die Ionen- bzw. Elektronenzahl proportional zur Dichte ist, $n^2 - 1$ proportional zur Dichte sein.“ Dieser Folgerung kann ich mich nicht anschließen, vielmehr fordert die Elektronentheorie *nicht* die Konstanz von $n^2 - 1/d$, denn dann müßten ja die Beweglichkeiten ϑ_h und die Eigenwellenlängen λ_h von der Temperatur und vom Druck unabhängig sein; und „es gibt doch nichts Veränderlicheres als ein Absorptionsspektrum“.[33]) Aus (18) bzw. (4) und aus (6) und (7) folgere ich:

$$(22) \qquad \frac{n^2 - 1}{d} = \frac{1}{H \cdot \mathsf{M}} \sum_h \frac{p_h}{\frac{1}{\vartheta_h} - \pi \frac{m_h}{e_h^2 \lambda^2}}.$$

H, die absolute Masse eines Wasserstoffatoms, ist unveränderlich, ebenso $m_v = m$,[34]) $e_v = e$ für ein Elektron; außerdem ist für die gleiche Substanz M und auch wohl p_h[35]) von Temperatur und Druck unabhängig. Die einzige Veränderliche (außer der Wellenlänge λ) in dem Ausdruck für $\frac{n^2 - 1}{d}$ wäre hiernach ϑ_h. Da nun aber nach

(6) λ_h^2 proportional ist mit ϑ_h, so folgt aus (22), daß ϑ_h und λ_h *im Mittel gleichzeitig* mit $\frac{n^2 - 1}{d}$ zu- oder abnehmen. Über die Veränderlichkeit von $n^2 - 1/d$ mit der Temperatur liegen sehr viele Beobachtungen vor;[36]) doch wurden hieraus nie bestimmte Schlüsse über die Änderung der λ_h gezogen. Nur C. Pulfrich (und anschließend hieran J. O. Reed) wies zum ersten Male darauf hin, daß die Inkonstanz von

$$\frac{n^2 - 1}{d}, \quad \frac{n - 1}{d}, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

verursacht ist durch Änderung des Absorptionsvermögens bzw. der Absorptionswirkung mit der Temperatur. Außerdem hat W. Voigt[37]) die Veränderung der optischen Eigenschaften ponderabler Körper durch mechanische und thermische Deformation behandelt auf Grund der Elektronentheorie; er benutzt ebenfalls die Dispersionsformeln (14) und (15), nur in anderer Bezeichnung; in meiner Dissertation[38]) habe ich die von Voigt gezogenen Schlüsse kurz zusammengestellt, da Voigt am Schlusse seiner Abhandlung keine Zusammenfassung der von ihm gefundenen wichtigen Resultate gibt. Allerdings lassen sich, wie ich in meiner Dissertation gezeigt habe, mehrere der von W. Voigt gefundenen Resultate einfacher entwickeln,[39]) ohne Einführung von neuen Parametern an die an Koeffizienten schon ziemlich reiche Dispersionstheorie. Ich lasse einen Auszug aus Tabelle 1 meiner Dissertation folgen, und zwar die von mir nach Beobachtungen von Landolt bzw. Wüllner berechneten Werte des Quotienten $n^2 - 1/d$ für Wasser und Schwefelkohlenstoff:

Tabelle 2.

	Wasser		
	H_α	H_β	H_γ
15°	0,77381	0,78989	0,79874
20°	0,77322	0,78929	0,79803
30°	0,77251	0,78828	0,79688

	Schwefelkohlenstoff	
	H_β	H_γ
10°	1,3754	1,4349
20°	1,3702	1,4294

Ich fand so, daß $n^2 - 1/d$ für 12 und wohl für *alle* durchsichtigen Flüssigkeiten abnimmt[40]) mit steigender Temperatur, in dem Intervall von 10° bis 30°, oft auch in größeren Intervallen. Hieraus folgt dann, daß *in diesem Temperaturintervall die Beweglichkeit der Elektronen in durchsichtigen Flüssigkeiten im Mittel abnimmt mit steigender Temperatur (bei konstantem Druck)*, d. h. die quasielastischen Kräfte nehmen zu.[41]) Gleichzeitig folgt aus diesem Verhalten der Flüssigkeiten, daß in diesem Temperaturintervall[42]) *eine Temperatursteigerung (unter konstantem Druck) Verschiebung der*

Absorptionsstreifen λ_h *im Ultraviolett (und Ultrarot) nach der Seite der kleinen Wellenlängen bewirkt.* Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch bei einigen[43]) Elektronengattungen die Beweglichkeit zunimmt. Meine Schlüsse sind nur gezogen für die Eigenschwingungen der negativen Elektronen im Ultraviolett, eventuell für die positiv geladenen Atomgruppen mit Eigenschwingungen im Ultrarot. Aus (22) kann also kein Schluß auf die Veranderung der Eigenwellenlängen im sichtbaren Spektrum mit der Temperatur gezogen werden, da (22) im sichtbaren Spektrum nicht mehr gilt, wenn intensive Absorption in demselben auftritt, dann muß eben (14) und (15) angewandt werden. Dagegen gilt auch dann noch Formel (6), solange die Reibungskoeffizienten der Elektronengattungen im sichtbaren Spektrum klein sind. Nach Drude[44]) ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum durch die Eigenschwingungen der negativen Elektronen entstehen. Eine naheliegende Annahme ist die, daß sich die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im sichtbaren Spektrum bezüglich der Änderung der quasielastischen Kräfte und damit auch bezüglich der Verschiebung der Absorptionsstreifen mit der Temperatur qualitativ gerade so verhalten wie die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett. Zeigen einige Flüssigkeiten das entgegengesetzte Verhalten, nämlich bei Temperatursteigerung Verschiebung der Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum nach der Seite der längeren Wellen, so widerspricht dies nicht der Dispersionstheorie; zwei Umstände können das Verhalten solcher Flüssigkeiten erklären: Entweder trifft die im vorhergehenden Satze enthaltene willkürliche Annahme nicht zu, oder es muß auch die Veränderlichkeit der Reibungskoeffizienten r_h mit der Temperatur berücksichtigt werden.

Bei festen Körpern ist bei Betrachtung der Änderung von $n^2 - 1/d$ die Reduktion auf das Vakuum notwendig. Zur Betrachtung der Änderung von $n^2 - 1/d$ für feste Körper mit der Temperatur wählte ich die sehr genauen Versuche von Pulfrich[45]) und fand, daß die festen Körper sich bezüglich der Änderung von $\frac{n^2 - 1}{d}$ mit der Temperatur gerade umgekehrt verhalten wie die Flüssigkeiten.[46]) *Bei den festen Körpern bewirkt eine Temperaturerhöhung unter konstantem Druck im Mittel eine Zunahme der Elektronenbeweglichkeit und eine Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett (und Ultrarot) nach größeren Wellenlängen.*

Für den Koeffizienten k der Formel (2) folgt aus dem Vergleich von (2) mit (4):

$$(24) \qquad k = \sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{\lambda_r^2} = \sum \frac{e_r^2 p_r}{\pi\, m_r H \cdot \mathrm{M}} \cdot d = \frac{0{,}296 \cdot 10^8}{\mathrm{M}/d} \sum \frac{v_r^2 p_r}{\mathrm{M}_r},$$ [47])

woraus folgt, daß k bei Dichteänderungen sich derart ändert, daß immer Proportionalität zwischen k und der Dichte d besteht: $\delta k/k = \delta d/d$; bei festen Körpern kann also k praktisch als von der Temperatur unabhängig angesehen werden, während man für Flüssigkeiten bei größeren Temperaturdifferenzen die Veränderlichkeit von k berücksichtigen muß.

Die hier mitgeteilten Schlüsse über die Verschiebung[48]) der Absorptionsstreifen mit der Temperatur stimmen mit den von C. Pulfrich sowie F. F. Martens und F. J. Micheli gezogenen Schlüssen überein und dienen zu deren Ergänzung.[49]) Auch werden diese Folgerungen aus der Dispersionstheorie durch die Absorptionsmessungen von J. Koenigsberger[50]) an festen Körpern bestätigt. Koenigsberger hat angegeben, daß die Absorptionsbanden der Flüssigkeiten[51]) und Gase dasselbe Verhalten zeigen wie die der festen Körper. Auch dies widerspricht nach meinen früheren Erörterungen nicht der Theorie; insbesondere dann, wenn die untersuchten Flüssigkeiten *Lösungen* von Farbstoffen waren, so daß die Absorption durch den in einer durchsichtigen Flüssigkeit gelösten Farbstoff, also einen bei der betreffenden Temperatur ursprünglich festen Körper, bedingt ist. Von Interesse wären quantitative Absorptionsmessungen an durchsichtigen Substanzen im Ultraviolett zur Ermittelung der Änderung von λ_v mit der Temperatur; dadurch wäre dann eine direkte Prüfung der Theorie möglich. Jedenfalls ist der aus (22) für die Änderung der Werte λ_v gezogene Schluß von größerer Sicherheit als die direkte Berechnung von λ_v aus (2), bei der doch immer eine Annahme über die Anzahl der ultravioletten Absorptionsgebiete gemacht wird.

Anmerkungen.

1) Dieser I. Teil wird vornehmlich die Interessen des Physikers berücksichtigen; im II. Teil wird besonders der Zusammenhang zwischen der auf die Dispersion angewandten Elektronentheorie und der chemischen Konstitution des Moleküls behandelt werden.

2) Mit einigen Zusätzen.

3) P. Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, Ann. d. Phys. **14.** I. Teil 677—725, II. Teil 936—961. 1904; vgl. auch diese Zeitschr. **3.** Heft 1. 1905.

4) Der Index r soll sich auf ultrarote, der Index v auf ultraviolette Eigenschwingungen beziehen.

5) d Dichte, v Summe der Valenzen im Molekül, M Molekulargewicht.

6) Diss. p. 40—46; als Lichtquelle elektrische Bogenlampe, deren ausgehöhlte positive Kohlen mit Metallsalzen gefüllt wurden.

7) Diss. p. 77, 78.

8) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** 647—651, 665. 1892; nach dem Vorgang von Sellmeyer, Pogg. Ann. **143.** 272. 1871.

9) Die Bezeichnung von ϑ_h als „Beweglichkeit" rührt her von Drude (z. B.

Auszug aus der Abhandlung: Opt. Eigensch. u. Elektronentheorie in dieser Zeitschr. **3.** Heft 1. 1905) Bei den Messungen an ionisierten Gasen versteht man unter „Ionenbeweglichkeit" die Ionen*geschwindigkeit* für das Potentialgefälle 1.

10) Die Größen m_h, ϑ_h, r_h sind wesentliche Konstanten in der Bewegungsgleichung eines Elektrons der $h$ten Gattung, die ich der Vollständigkeit halber hier anführen will (P. Drude, Lehrb. d. Optik, p. 364, 2. Aufl., 1906):

$$(5) \qquad m_h \frac{\partial^2 \xi_h}{\partial t^2} = e_h' X - 4\pi \frac{e_h'^2}{\vartheta_h} \xi_h - r_h e_h'^2 \frac{\partial \xi_h}{\partial t}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Gleichungsseite bezeichnet eine quasielastische Kraft, das dritte Glied eine Reibungskraft.

e_h' ist die elektrostastisch gemessene Ladung eines Elektrons.

X die elektrostatisch gemessene mittlere elektrische Feldstärke im Äther zwischen den Ionen.

11) e_h wird an Stelle von e_h'/c eingeführt beim Übergang von

$$\frac{T_h^2}{4\pi^2} = \frac{m_h \vartheta_h}{4\pi e_h'^2} \quad \text{zu} \quad \lambda_h^2 = c^2 \cdot T_h^2 = \pi \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2}$$

(T_h ist die Eigenschwingungsdauer; Gl. für λ_h^2 Drude, l. c. p. 680 unten).

12) P. Drude, l. c. p. 719.

13) In den meisten Fällen genügt es, an Stelle dieser mit dem Brechungsindex gegen Luft und mit den in Luft gemessenen Wellenlängen zu rechnen.

14) Dies ist möglich, wenn die Konstanten der Dispersionsformel (2) oder (4) bekannt sind.

15) Ann. d. Phys. **23.** 594—598. 1907.

16) Die direkte Bestimmung von H aus $\frac{e}{H}$ und e liefert für N bekanntlich den exakten Wert $3{,}84 \cdot 10^{19}$; diese Berechnung von N aus der Elektrolyse ist natürlich einfacher als die Berechnung eines Grenzwertes für N aus den Dispersionskonstanten. — Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch H. Erfle, Ann. d. Phys. (4) **24.** 709, 710. 1907.

17) Unter Benutzung des Intervalls H_γ H_β.

18) Dies zeigt der Vergleich von (2) und (4).

19) Näheres in dem folgenden II. Teil der Arbeit. *Die Gleichungen (9) und (10) folgen auch aus der Lorentzschen Theorie der Dispersion;* hiervon kann man sich überzeugen durch Benutzung der von Drude, Ann. d. Phys. (4) **14.** 1904 gegegebenen Formeln: p. 680 (4), p. 681 (6), p. 683 (7) und p. 695—696.

20) Auch für Schwefelkohlenstoff ergibt (1) zu große Abweichung von der Beobachtung.

21) Soweit sich dies bis jetzt entscheiden läßt.

22) Vgl. meine Diss. p. 55, 59, 60; $e_r = v_r \cdot e$.

23) Eigentlich nur einen unteren Grenzwert für die größte ultraviolette Eigenwellenlänge; Drude, l. c. p. 698 oben.

24) Doch ist dazu zu bemerken, daß die Absorptionsbeobachtungen von Pauer sich nicht bis zur Wellenlänge 179 $\mu\mu$ erstreckten, daß also noch nicht beobachtet ist, ob bei 179 $\mu\mu$ starke Absorption vorhanden ist oder nicht.

25) Aus Formel (18) in Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., 1906, p. 368.

26) Literaturangaben zur Dispersionstheorie in der Diss. p. 14: die in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, I. Bd., Leipzig, p. 330, 1900, angegebenen Dispersionsformeln entsprechen der älteren Kettelerschen Theorie (Wied. Ann. **12.** 364. 1881. und **30.** 300. 1887) und stimmen mit den Formeln (14) und (15) nicht streng überein.

27) Vgl. meine Diss. p. 15.

28) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6.** 611—613, 639. 1901. Näheres in meiner Diss. p. 15—17.

29) P. Drude leitet in seinem Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 523—527. 1906 auf verschiedenen Wegen Grenzwerte für r_h in Gasen ab und findet den Wert 10—20.

30) Vgl. meinen Aufsatz in den Ann. d. Phys. **23.** 595, Anm. 1.

31) Man kann jedoch aus dem von Drude (Zur Ionentheorie der Metalle, Physik. Ztschr. **1.** 161—165. 1900) angegebenen $v_1 = 5{,}6 \cdot 10^{10}$ auch r_h berechnen, da ja dem von Drude benutzten Gliede $\frac{1}{v_1} \frac{\partial \xi}{\partial t}$ das Glied $r_h c_h'^2 \frac{\partial \xi_h}{\partial t}$ in (5) entspricht; aus diesem Werte v_1 berechne ich mit $c_h' = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ $r_h =$ ca. 10^{+8}, was mit dem oben von mir auf andere Weise erhaltenen Resultat der Größenordnung nach übereinstimmt.

32) Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 380. 1906; der Formel (35) bei Drude entspricht hier die Formel (4) bzw. (18).

33) Vgl. Kaysers Spektroskopie, III. Bd., p. 73, Leipzig 1905.

34) m ist unveränderlich, solange die Elektronengeschwindigkeit klein ist, relativ zur Lichtgeschwindigkeit.

35) Solange nicht Dissoziationen in Betracht kommen.

36) Vgl. meine Diss. p. 26, 27.

37) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** 459—505. 1901; vgl. auch F. Pockels, Ann. d. Phys. **7.** 768—770. 1902 und R. A. Houstoun, Ann. d. Phys. **21.** 535 bis 573. 1906.

38) p. 36—40.

39) Aus (22) und den auf (22) folgenden Bemerkungen.

40) Und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge ist, entsprechend (22) und (23):

$$(23) \qquad \frac{n'^2 - 1}{d'} - \frac{n^2 - 1}{d} = \frac{1}{H \cdot M} \sum \frac{p_h (\vartheta_h' - \vartheta_h)}{\left(\frac{1}{\vartheta_h} - n \frac{m_h}{c_h^2 \lambda^2}\right)^2 \vartheta_h^2}.$$

41) Gleichung (5).

42) Bei hohen Temperaturen kann eventuell der umgekehrte Fall eintreten.

43) Etwa bei den ultraroten (Atomgruppen mit positiver Ladung).

44) P. Drude, Ann. d. Phys. **14.** 724, 725, 958. 1904.

45) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** 609—665. 1892.

46) Auch hier gilt ähnliches wie Anm. 40.

47) Dies ist die auf p. 101 erwähnte allgemeine Formel für k; $e_r = v_r \cdot e$.

48) Über die theoretische Abhängigkeit der ***Breite*** der Absorptionsstreifen von der Dichte vgl. Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 382, 1906, und Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., VI. Bd., p. 1327, Anm. 5, 1906, sowie die Abhandlungen von M. Planck, Berl. Ber. 470. 1902: 480. 1903; 740. 1904; 382. 1905. — *Anmerkung bei der Korrektur:* In einem in den Verhandl. d. dtsch. physikal. Gesellsch. (1908) erscheinenden Aufsatze „Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe“ habe ich die Dispersion und Absorption in einem Absorptionsstreifen eines gas- oder dampfförmigen Körpers behandelt nach der Drudeschen, Planckschen und Lorentzschen Theorie.

49) Vgl. meine Diss. p. 32, 33.

50) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **4.** 796—810. 1901.

51) J. Koenigsberger, l. c. p. 805 unten; die Flüssigkeiten waren wahrscheinlich Lösungen; vgl. Ann. d. Phys. **4.** 803, Anm. 2.

München, Physikal. Institut der techn. Hochschule,
Oktober 1907.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Phosphoro-Photogramme in zweifacher Vergrößerung.

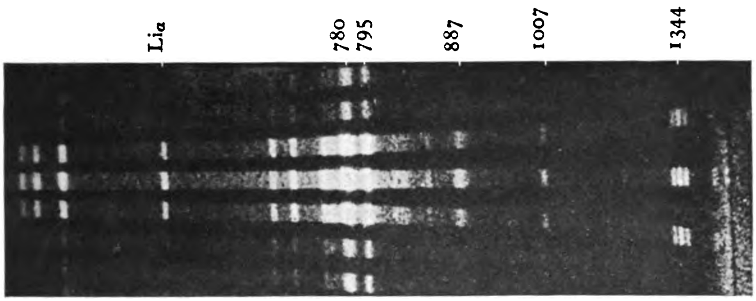


Fig. 6. Gekreuzte Spektren.

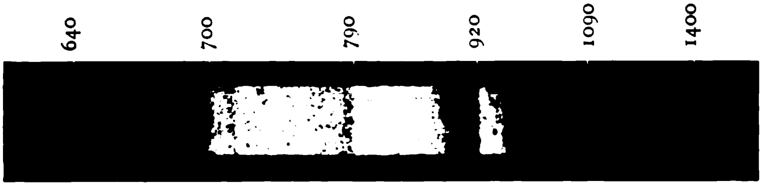


Fig. 5. Kohle.

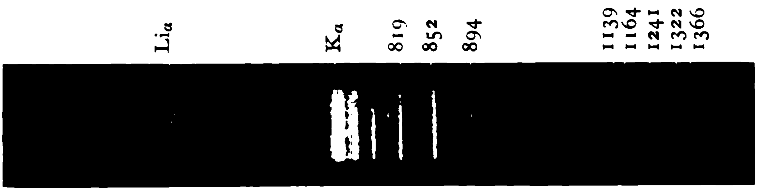


Fig. 4. Mischung.

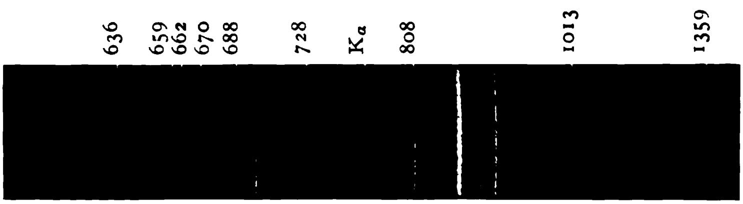


Fig. 3. Cs.

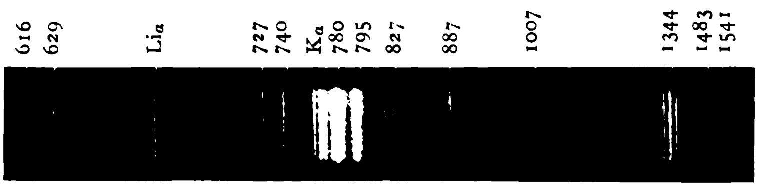


Fig. 2. Rb.

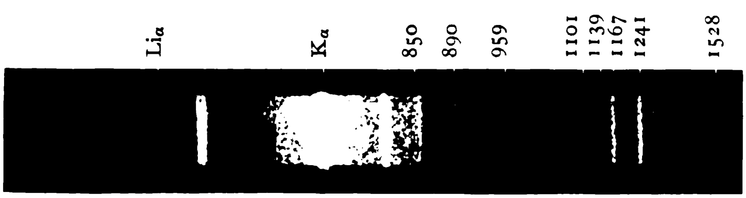


Fig. 1. K.

Arno Bergmann.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 4.

Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien.

Von A. Bergmann.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

I. Einleitung.

Historisches. Untersuchungsmethoden im Ultrarot.

Die Existenz ultraroter Strahlen wurde im Jahre 1800 von W. Herschel mit dem Thermometer, im Jahre 1824 von Seebeck mit der Thermosäule im Sonnenspektrum nachgewiesen. Seitdem sind mannigfache Untersuchungen im ultraroten Sonnenspektrum angestellt worden. Es seien nur einige Forscher erwähnt, die nach verschiedenen Methoden Wellenlängen Fraunhoferscher Linien im Ultrarot bestimmt haben:

Sir J. F. W. Herschel,[1]) Fizeau und Foucault,[2]) Lamansky,[3]) Mouton,[4]) Abney,[5]) Langley,[6]) E. Becquerel,[7]) H. Becquerel,[8]) Draper,[9]) Lommel.[10])

Viel weniger zahlreich sind die Arbeiten über die ultraroten Spektren der Metalle, speziell der Alkalimetalle, die für die vorliegende Untersuchung besonders interessieren. Hier sind nur zu nennen: Abney,[11]) H. Becquerel,[12]) Snow,[13]) Lewis[14]) und

1) J. F. W. Herschel, Phil. Trans. **I.** 52. 1840.
2) H. Fizeau et L. Foucault, Compt. rend. **25.** 447. 1847.
3) Lamansky, Pogg. Ann. **146.** 207. 1872. Auch: Phil. Mag. **43.** 282. 1872.
4) Mouton, Compt. rend. **89.** 298. 1879.
5) Abney, Phil. Trans. **II.** 653. 1880; 457. 1886.
6) Langley, Phil. Mag. (5.) **26.** 511. 1888.
7) E. Becquerel, Compt. rend. **77.** 302. 1873.
8) H. Becquerel, Compt. rend. **96.** 123. 1883; **99.** 417. 1884.
9) J. W. Draper, Phil. Mag. (5.) **11.** 157. 1881.
10) Lommel, Wied. Ann. **40.** 681. 687. 1890.
11) Abney, Phil. Mag. (5.) **7.** 316. 1879; Proc. Roy. Soc. **32.** 443. 1881.
12) H. Becquerel, Compt. rend. **97.** 71. 1883; **99.** 374. 1884; Ann. de chim. et de phys. **30.** 5. 1883.
13) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** 208. 1892.
14) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **2.** 1. 1895. Auch E. P. Lewis and E. S. Ferry, Astron. and Astrophys. **13.** 747. 1894.

H. Lehmann [1]); über deren Arbeiten sollen unten einige Bemerkungen folgen.

In der Hauptsache sind es drei verschiedene Wirkungen der ultraroten Strahlen, die zu ihrem Nachweis gebraucht werden, nämlich:

1. die chemische Wirkung,
2. die Wärmewirkung,
3. die Fähigkeit, Phosphoreszenz zu vernichten.

Auf diese Eigenschaften gründen sich die folgenden Methoden, die zur Bestimmung von Wellenlängen im Ultrarot gedient haben:

1. Die direkte Photographie mit besonders präparierten Platten oder mit gewöhnlichen Trockenplatten, die mittels optischer Sensibilatoren für Ultrarot empfindlich gemacht sind.

2. Die Beobachtung des Wärmespektrums mit dem Bolometer oder Radiomikrometer.

3. Die phosphorographische Methode, allein oder kombiniert mit der photographischen.

Abney ist der erste und einzige Experimentator, der guten Erfolg bei der Herstellung von besonderen photographischen Platten für Ultrarot zu verzeichnen hatte. Seine Platten erlaubten ihm das Sonnenspektrum bis zur Wellenlänge 2700 $\mu\mu$ zu photographieren. Abney hat auch gewöhnliche, für Ultrarot sensibilierte Platten benutzt. Er konnte damit indes nur bis zur Wellenlänge 860 $\mu\mu$ ins Ultrarot vordringen, und zwar bei der Untersuchung einiger Metallspektren.

Mit für Ultrarot sensibilisierten Platten arbeitete vor allem H. Lehmann. Seine Untersuchungen (mit gewöhnlichem Gitter) erstrecken sich auf die ultraroten Spektren der Alkalimetalle, der Erdalkalien und des Eisens und sind bis jetzt die umfangreichsten und eingehendsten, die über ultrarote Metallspektren vorliegen. Neuerdings sind die Messungen zum Teil von Hermann [2]) mit Konkavgittern wiederholt worden.

Die direkte Photographie ist sicherlich die objektivste und genaueste Methode für spektrale Messungen. Doch hat sie für den ultraroten Teil des Spektrums den großen Nachteil, daß sie oft stundenlange Belichtung erfordert, ferner, daß ihr Wirkungsbereich sich kaum bis zur Wellenlänge 1000 $\mu\mu$ erstreckt.

---

1) H. Lehmann, Alkalien, Drud. Ann. IV/5. 633. 1901; Erdalkalien, IV/8. 643. 1902; Eisen, IV/9. 1330. 1902.

2) H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren. Inaug.-Diss. Tübingen 1904.

Weiter kommt man mit dem Bolometer und dem Radiomikrometer durch Beobachtung des Wärmespektrums. Diese Meßmethoden besitzen indes, das sei vorweg bemerkt, den allgemeinen Nachteil, daß die Lage feiner Spektrallinien durch Bestimmung der Kulminationspunkte der Energiekurve ermittelt werden muß, wobei der mittlere Fehler gegenüber den photographischen Messungen recht beträchtlich ist.[1])

Das Bolometer, das Langley konstruiert hat, ist zur Beobachtung von ultraroten Emissionsspektren nur von Snow sowie von Lewis und Ferry benutzt worden. Die Resultate der letzteren sind von keinem Belang. Snow untersuchte mit dem Bolometer die Spektren der Alkalimetalle bis zur Wellenlänge 1800 $\mu\mu$ unter Verwendung eines kalibrierten Prismas. Er fand zahlreiche Linien. Die Ergebnisse seiner Messungen sind jedoch sehr ungenau, weil er infolge zu geringer Dispersion keine Doppellinien trennen konnte und außerdem wegen der mangelhaften Achromasie seiner Objektive die ultraroten Linien sehr breit und unscharf erhielt.[2])

Das bolometrische Verfahren ist sehr umständlich, wenigstens bei Linienspektren. Man muß das ganze Spektrum durchmessen, um eventuell an einigen Stellen Erhebungen der Emissionskurve zu erhalten, die dann Spektrallinien darstellen. Die Messung wird dabei durch die Inkonstanz der Lichtquellen und durch die fortwährend vor sich gehende Wanderung des Galvanometernullpunktes erschwert.

Bei Verwendung des Radiomikrometers ist ebenfalls zur Auffindung von Linien eine Durchmessung des ganzen Spektrums erforderlich. Sein Vorzug gegenüber dem Bolometer besteht darin, daß es gegen äußere Einflüsse unempfindlich ist, sein Nachteil darin, daß es nicht wie das Bolometer frei durch das Spektrum hindurch bewegt werden kann, sondern feste Aufstellung verlangt, während Spalt und Lichtquelle bewegt werden müssen.

Mit dem Radiomikrometer erzielte Lewis infolge der größeren Empfindlichkeit desselben weit genauere Messungsresultate als mit dem Bolometer. Er hat allerdings nur die Wellenlängen von einigen wenigen Linien in Metallspektren, die mit einem Konkavgitter erzeugt wurden, ermittelt. Die längste von ihm gemessene Wellenlänge beträgt 1150 $\mu\mu$ im Spektrum des Thalliums.

1) E. P. Lewis, l. c. 20.

2) B. W. Snow, l. c. 244. Auch Abney klagt über ungenügende Achromasie seiner Objektive im Ultrarot. Phil. Trans. **II.** 658. 1880.

Die phosphorographische Methode ist allein von E. und H. Becquerel angewendet worden. Als besonders hierzu geeignete Substanz fand E. Becquerel[1]) die grünphosphoreszierende *Sidotblende*, ein durch Eisen verunreinigtes Zinksulfid. Mit Hilfe dieses Phosphors hat er Fraunhofersche Linien im ultraroten Sonnenspektrum festgestellt. Später untersuchte sein Sohn H. Becquerel das Sonnenspektrum noch weiter, ferner eine Reihe von Emissionsspektren, darunter diejenigen des Kaliums und Natriums. In den Metallspektren fand er Linien bis etwa zur Wellenlänge 1300 $\mu\mu$.

Bei der geringen Lichtstärke des Verfahrens ist es nicht zu verwundern, daß seine okularen Messungen ziemlich ungenau ausfielen und von späteren Beobachtern nur zum Teil bestätigt werden konnten.

Viel zuverlässiger wurde die Methode dadurch, daß Draper[2]) sie mit der photographischen vereinigte. Er brachte die phosphoreszierende Platte, nachdem sie einige Zeit dem Spektrum ausgesetzt war, einfach in Kontakt mit einer photographischen Trockenplatte, die nach Entwicklung und Fixierung ein deutliches Spektrogramm zeigte, das in Muse ausgemessen werden konnte.

Dieses Verfahren war jedoch zunächst allein bei Anwendung von blau leuchtenden Körpern, wie die Balmainsche *Leuchtfarbe*, zulässig, welch letztere aber nach Lommel[3]) nur bis 950 $\mu\mu$ wirksam ist. Für die weiterreichende, grünleuchtende Sidotblende gab es damals noch nicht genügend empfindliche Platten, wie sie heute im Handel zu haben sind.

Zur Untersuchung von ultraroten Metallspektren ist die von Draper erfundene Methode gegenüber der reinen Photographie und den Beobachtungen mit Bolometer oder Radiomikrometer sehr einfach und bequem. Zwar erzielt man — das zeigt sich später — keine so große Genauigkeit, wie sie die photographische Methode ermöglicht. Doch kann man mit ihr weiter ins Ultrarot vordringen.

Denn nach der Arbeit von Dahms[4]) gelingt es, mit Hilfe des Zinksulfids das Spektrum bis zur Wellenlänge 1300 $\mu\mu$ zu fixieren, nach den neuesten Beobachtungen von H. Lehmann[5]) sogar bis etwa 2000 $\mu\mu$.

---

1) E. Becquerel, Compt. rend. **63.** 142. 1866.

2) Draper, l. c. 160.

3) Lommel, Wied. Ann. **40.** 685. 1890.

4) A. Dahms, Beiträge zur Kenntnis von Erscheinungen der Phosphoreszenz. Habilitationsschrift. Leipzig 1903. Im Auszug: Drud. Ann. **13.** 425. 1904.

5) H. Lehmann, Spektrograph für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI.** 354.

Auf dem eben beschriebenen phosphorophotographischen Wege hat auch H. Lehmann zuerst in den prismatischen Spektren des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums Linien bis etwa zur Wellenlänge 1700 $\mu\mu$ festgestellt.[1]) Allerdings erschienen die Linien außerordentlich unscharf, weil das benutzte optische System für Ultrarot nicht korrigiert war. Inzwischen ist von H. Lehmann ein Objektiv für einen Spektrographen berechnet worden, mit welchem eine scharfe Abbildung des ultraroten Spektrums bis etwa 2000 $\mu\mu$ erzielt wird.[2])

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Dr. H. Lehmann im physikalischen Institut ausgeführt wurde, ist der, unter Verwendung dieser Objektive die ultraroten Emissionsspektren der Alkalimetalle phosphorophotographisch mittels des Zinksulfids genauer zu untersuchen und, da dies von theoretischem Interesse ist, Wellenlängenmessungen mit möglichst großer Genauigkeit auszuführen.

II. Apparate und Hilfsmittel.

1. Der Spektrograph.

Der benutzte Spektrograph besteht aus Spaltrohr, dispergierendem Teil und Kamera. Er unterscheidet sich von den üblichen Spektrographen durch die besonderen Eigenschaften der verwendeten Linsen. Die Objektive des Kollimators und der Kamera sind vollständig gleich. Wie erwähnt, sind sie von H. Lehmann speziell zu dem Zwecke berechnet worden, genauere Messungen im ultraroten Spektralgebiete, etwa bis zur Wellenlänge 2000 $\mu\mu$ zu ermöglichen. Die Konstruktionsdaten der Objektive sind von H. Lehmann[4]) ausführlich veröffentlicht worden, so daß ich mich hier kurz fassen kann. Nur einige wichtige Eigenschaften, die für die Untersuchung von besonderer Bedeutung sind, möchte ich hervorheben.

Die Objektive bestehen aus einer einfachen Kombination einer Kron- und Flintglaslinse, und zwar Kron voraus. (Fraunhoferscher Typus des Fernrohrobjektivs). Die Öffnung beträgt 40 mm,

1) Physikal. Zeitschrift **5.** 823. 1904.

2) H. Lehmann, Spektrograph für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI.** 357.

3) W. Ritz, Zur Theorie der Serienspektra. Drud. Ann. **IV**/12. 264. 1903

4) H. Lehmann, Über einen Spektrographen für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI.** 359. 1906.

die Brennweite ist zu 360 mm angenommen, so daß sich eine Helligkeit von $^1/_9$ ergibt, was für Spektrographen eine mehr als mittlere Lichtstärke bedeutet. Für die phosphorophotographische Methode ist aber gerade eine besonders große Lichtstärke erforderlich, wenn das Verfahren von Erfolg begleitet sein soll. Die Objektive sind so korrigiert, daß bei scharfer Einstellung einer im sichtbaren Rot liegenden Linie, etwa der in den Spektren aller Alkalien auftretenden Lithiumlinie $\lambda = 670{,}8\,\mu\mu$, die Linien in dem Intervalle 670—1500 $\mu\mu$ und darüber hinaus mit einer genügenden Schärfe erscheinen, so daß die Messungsgenauigkeit sämtlicher Linien eine gute genannt werden kann.

Zur Herstellung des Spektrographen wurde ein Abbesches Spektrometer des Instituts verwendet. Spaltrohr und Beobachtungsfernrohr wurden abgeschraubt und durch ein Kollimatorrohr und eine hölzerne Kamera mit den eben beschriebenen Objektiven ersetzt. Die Kasette der Kamera wurde so eingerichtet, daß die Phosphoreszenzplatten, über die an späterer Stelle zu berichten ist, leicht und schnell eingesetzt und herausgenommen werden konnten, was für das Verfahren unerläßlich ist.

Als dispergierende Mittel dienten zwei sehr stark brechende Prismen, allein oder in Verbindung mit einem Gitter. Die Prismenflächen sind von solcher Größe, daß die Prismen in der Minimumstellung für Rot das aus dem Kollimator austretende parallele Lichtbündel vollständig aufnehmen. Der brechende Winkel jedes Prismas beträgt 60°. Die Gläser stammen aus der Fabrik Schott & Genossen in Jena. Das eine Prisma ist der optischen Sammlung des Instituts entnommen; es besteht aus schwerstem gelben Flintglase. Das andere gleiche Prisma überließ mir freundlichst die Firma Carl Zeiß in Jena.

Die Prismen hatten einesteils den Zweck, die gewöhnlichen Linienspektren der Alkalien zu erzeugen, anderenteils dienten sie als Lichtfilter bei den Gitteraufnahmen.

Die Gitter sollten Normalspektren liefern, aus denen die Wellenlängen einiger ultraroter Linien bestimmt werden konnten.

Da die sonst üblichen Gitter mit kleiner Gitterkonstante, etwa solche, die 600 Striche pro 1 mm besitzen, hier vollständig unbrauchbar sind, weil nämlich ihre Gitterkonstante bereits kleiner ist als die zu beugenden Wellen, so mußten gröbere Gitter in Betracht gezogen werden. Zunächst versuchte ich zwei Gitter mit 90 bzw. 110 Strichen pro Millimeter. Beide erwiesen sich jedoch als ungeeignet,

da sie trotz der relativ kleinen Dispersion zu lichtschwach waren. Sodann arbeitete ich mit einem groben, aber lichtstarken Drahtgitter, Gitterkonstante 0,368960 mm, das mir Herr Prof. Straubel freundlichst zur Verfügung stellte. Mit diesem Gitter sind einige Wellenlängenmessungen ausgeführt worden, deren Resultate unten mitgeteilt werden.

Die Gitterdrähte sind ungefähr $^1/_6$ mm dick und bestehen aus Silber. Sie sind so über einen Metallrahmen gewickelt, daß die Breite der Zwischenräume gleich der Drahtdicke ist. Die Breite des Gitters beläuft sich auf 40 mm, ebenso die Höhe, so daß die Gitterfläche das Kameraobjektiv, dessen Durchmesser ebenfalls 40 mm beträgt, vollständig bedeckte.

Zu den definitiven Wellenlängenmessungen wurde ein etwas feineres Gitter benutzt. Dasselbe stammt aus der Rasterfabrik Haas in Frankfurt am Main und wurde dem Institut freundlichst zur Verfügung gestellt. Das Gitter ist auf photographischem Wege angefertigt. Es wird deshalb in folgendem immer kurz als „photographisches Gitter“ bezeichnet. Die Gitterfläche beträgt 4 × 4 qcm, infolgedessen konnte die ganze Lichtstärke des Kameraobjektivs ausgenutzt werden. Das Gitter ist weit lichtstärker als das Drahtgitter.

2. Die Phosphoreszenzplatten.

Aus einer 1 mm dicken Messingplatte vom Formate 6 × 9 qcm, die gut in die Kamerakassette hineinpaßte, wurde in der Mitte ein Rechteck von etwa 1 cm Breite und 8 cm Länge parallel der Umgrenzung herausgesägt. Der so entstandene Rahmen wurde auf eine zweite Messingplatte von derselben Größe aufgelötet. Das ausgesägte Rechteck bildet dann eine Vertiefung auf einer Seite der Doppelplatte. Diese Vertiefung wurde mit dem äußerst fein zerriebenen Zinksulfid aufgefüllt, hierauf das Pulver mit einer ebenen Spiegelglasscheibe stark angepreßt. Es bildete danach eine relativ fest zusammenhängende Masse, die von der Messingplatte nicht leicht abbröckelte. Je gleichmäßiger das Pulver aufgefüllt und festgedrückt war, um so ebner und glatter war die Oberfläche. Auf eine solche kommt es nämlich unbedingt an. Denn ist die Plattenoberfläche uneben infolge ungleichmäßiger Verteilung des Pulvers, so werden die photographischen Platten beim Kontakt an den unebenen Stellen so beeinflußt, daß sie nach der Entwicklung ungleichmäßige Schwärzung und unscharfes Korn zeigen. An diesen Stellen sind dann die Spektrallinien selbst unscharf und solche Spektrogramme

zur Messung nicht geeignet. Eine sorgfältig hergestellte Platte spiegelte bei schiefer Betrachtung ganz gleichmäßig, und es konnten mit ihr eine ganze Reihe guter Aufnahmen, bis zu 20 Stück, erzielt werden, ohne daß sie jedesmal wieder erneuert zu werden brauchte, was immerhin ziemliche Zeit beansprucht.

3. Herstellung des Zinksulfids.

Die Herstellung des Zinksulfids erfolgte nach der bekannten, von Henry[1]) gegebenen Vorschrift:

Chemisch reines Zinkchlorid, in einer genügenden Menge von destilliertem Wasser gelöst, wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hatte. Aus dieser Lösung wurde durch nicht gereinigten Schwefelwasserstoff das Zink als Sulfid gefällt, die überstehende Lösung dekantiert und der Niederschlag getrocknet. Hierauf wurde die Substanz zu kleinen Portionen in einem Porzellantiegel bei mäßiger Weißglut über dem Gasgebläse so lange geglüht, bis keine Dämpfe mehr entwichen.

Es empfahl sich dabei, das Pulver in möglichst feinkörniger Form in den Tiegel zu bringen, weil dadurch ein ziemlich gleichmäßig phosphoreszierendes, für die Zwecke der Untersuchung sehr geeignetes Präparat erhalten wurde.

Die so gewonnene Substanz war jedoch für die vorliegende Arbeit noch nicht feinkörnig genug. Sie wurde deshalb in einer Achatreibschale weiter zerrieben, bis sie staubkörnig war. Dabei ließ die Stärke der Phosphoreszenz allerdings beträchtlich nach.

4. Die photographischen Platten.

Hauptsächlich wurden *Perorto*platten, Marke Grünsiegel, von Perutz in München benutzt, von denen bekannt war, daß sie für das gelbgrüne Phosphoreszenzlicht des Zinksulfids ziemlich empfindlich sind. Ähnliche Platten englischen Fabrikats, die ich ebenfalls versuchte, besaßen ungefähr dieselbe Wirkung wie die Perutzplatten. Beide Plattensorten zeigten beim Kontakt mit der Phosphoreszenzplatte eine genügende Schwärzung, wenn das Leuchten des Zinksulfids nicht zu stark abgeklungen war. Ich fand, daß man spätestens 2—3 Minuten nach der Erregung den Kontakt herstellen mußte, sollte eine günstige Wirkung erzielt werden. Dadurch wird natürlich

1) Henry, Compt. rend. **115**. 505. 1892.

die Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte auch auf 2—3 Minuten beschränkt, was, wie wir später sehen werden, einen gewissen Nachteil mit sich bringt.

Kurz vor Beendigung dieser Arbeit versuchte ich noch auf Anregung des Herrn Dr. H. Lehmann grünempfindliche Kranzplatten, die er mir aus seinem Vorrat zur Verfügung stellte. Der Erfolg war überraschend. Die *Kranzplatte I* aus der Trockenplattenfabrik von Kranseder in München erwies sich als weit empfindlicher als die Perutzplatte. Sie gab bei 8 Minuten Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte, nachdem also das Leuchten bereits stark abgeklungen war, noch dieselbe Schwärzung wie die Perutzplatte bei 2 Minuten langer Exposition, so daß mit ihr auch die schwachen ultraroten Linien sehr scharf erhalten werden konnten. Für künftige Untersuchungen mit dem phosphoreszierenden Zinksulfid ist jedenfalls die Kranzplatte der Perutzplatte entschieden vorzuziehen.

5. Die Phosphoro-Photogramme.

Die Gewinnung der Phosphoro-Photogramme geschah in folgender Weise:

Die Phosphoreszenzplatten wurden zunächst zum Leuchten erregt. Dies konnte auf zweierlei Art erfolgen: Entweder 1—2 Minuten im Bogenlicht hinter einem Blaufilter, das aus einer gesättigten Lösung von Kupferammoniumsulfat bestand, oder 10—20 Sekunden im diffusen Tageslicht, aber nur an hellen Tagen.

Sodann wurden die Platten sofort dem Spektrum exponiert, und zwar bei Verwendung der Perutzplatten gewöhnlich 2 Minuten, bei Gebrauch der Kranzplatten bis zu 8 Minuten.

Nach der Belichtung wurden die Phosphoreszenzplatten so schnell wie möglich aus der Kamera herausgenommen und in Kontakt mit der photographischen Platte gebracht. Diese waren in schmale Streifen von 9 cm Länge und etwa 1,5 cm Breite geschnitten, so daß sie ein bequemes und sichres Auflegen auf die Phosphoreszenzplatten ermöglichten und dieselben vollständig bedeckten. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden wurden die Platten entwickelt. Benutzt wurde nur Rodinal, das mit der zwanzigfachen Menge destillierten Wassers verdünnt war. Die Spektrogramme zeigten dann die Spektrallinien hell auf dunklem Grunde.

Der Erfolg bei den Aufnahmen hängt wesentlich von den folgenden Umständen ab:

Erstens von dem Intensitätsverhältnis der Phosphoreszenzstrahlung und der auslöschenden Strahlen,

zweitens von der Dauer der Exposition der Phosphoreszenzplatte, die jedoch zeitlich beschränkt ist wegen des schnellen Abklingens der Phosphoreszenz,

drittens — dies ist besonders bemerkenswert — von der Empfindlichkeit der benutzten photographischen Trockenplatte,

viertens endlich von der Beschaffenheit des jeweilig erzielten Kontaktes der photographischen Platte mit dem Phosphoreszenzschirm.

Die Phosphorophotogramme wurden mit einem Abbeschen Komparator der Firma Carl Zeiß in Jena ausgemessen.

6. Die Lichtquelle.

Das Bogenlicht wurde durch eine in einem hölzernen Gehäuse stehende Projektionslampe erzeugt.

Verwendet wurden Dochtkohlen von ca. 15 mm Durchmesser mit etwa 3 mm Dochtdicke von Siemens & Halske.

Der Docht wurde auf der Drehbank durch Ausbohren sorgfältig entfernt. In die Bohrung wurden dann die fein pulverisierten, wasserfreien Salze der zu untersuchenden Metalle eingefüllt und festgestampft. Nach je zwei Aufnahmen wurde frisches Salz in die Höhlung der Kohlen eingeführt.

Zur Erzeugung der Spektren der Alkalien wurden ausschließlich die Chloride verwendet, und zwar waren es die käuflichen Salze aus der Fabrik E. Merck in Darmstadt.

Daß in dem Spektrum des einen Elements immer auch Linien anderer Alkalien auftraten, störte weiter nicht. Die fremden Linien konnten infolge der geänderten Intensitätsverhältnisse auf verschiedenen Platten leicht erkannt und identifiziert werden.

Den Strom lieferte die Akkumulatorenbatterie des Instituts.

Gewöhnlich arbeitete ich mit 66 Volt Spannung und ungefähr 8—15 Ampère Stromstärke.

Für die Aufnahmen des Spektrums des Kohlebogens genügten 66 Volt Spannung nicht, es wurden dazu 95 Volt Spannung und entsprechend größere Stromstärke angewendet.

Der Dampfbogen wurde durch einen Kondensor in natürlicher Größe auf dem Spalte des Kollimators abgebildet, dabei wurden die Kohlen so gestellt, daß nur das Licht des Bogens in den Spalt eindringen konnte.

Bei allen Salzen, vor allem bei Lithiumchlorid und Natriumchlorid, zeigte der Lichtbogen mehr oder weniger die Neigung zu rotieren. Durch Regulierung der Bogenlänge und durch Verschieben der Lampe innerhalb des Holzgehäuses konnte indes das Bild des Bogens auf dem Spalte während einer Aufnahme festgehalten werden.

III. Absolute Wellenlängenbestimmung.

1. Optische Anordnung.

Die Phosphoro-Photogramme, die zu den absoluten Wellenlängenmessungen nötig waren, wurden bei der in Fig. 1 gezeichneten optischen Anordnung erhalten:

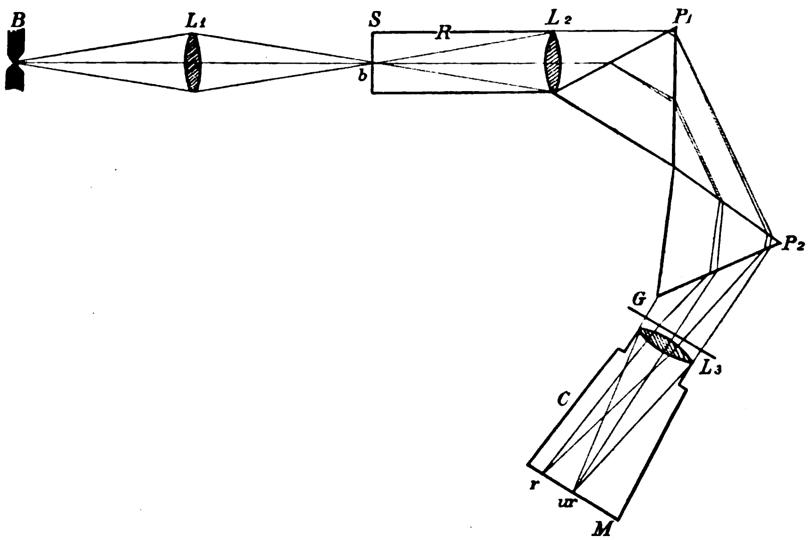


Fig. 1.

Das von dem Bogen *B* ausgehende Licht wurde durch den Kondensor L_1 auf den Spalt *S* konzentriert. Der Spalt stand vertikal, seine Breite *b* (ebenso die Länge) konnte durch eine Mikrometerschraube geändert werden.

Das Spaltrohr *R*, das in der üblichen Weise genau auf Parallelstrahlen für Rot eingestellt war, wurde so justiert, daß der vom Kondensor kommende, durch den Spalt eintretende Lichtkegel die Objektivöffnung L_2 vollständig und gleichmäßig beleuchtete. Das aus dem Kollimator austretende, parallele Lichtbündel durchsetzte die zwei Prismen P_1 und P_2 (in der Figur

der Deutlichkeit halber im Verhältnis zur Kamera und zum Kollimator zu groß gezeichnet). Die Prismen standen auf einer Holzplatte, die an die Stelle des Spektrometertischchens gesetzt war und durch drei Stellschrauben beliebig geneigt werden konnte. Die Prismen, mit der brechenden Kante senkrecht zur Strahlenrichtung, wurden nacheinander auf das Minimum der Ablenkung für Rot eingestellt. Das von den Prismen in parallele Lichtbündel verschiedener Wellenlänge aufgelöste Licht (in der Figur sind zwei rote und zwei ultrarote Strahlen eingezeichnet) fiel auf das Gitter G, das an einem möglichst genau plangedrehten Holzring befestigt und direkt an den Auszug des Kameraobjektivs angesteckt wurde.

Die Dispersionsrichtung des Gitters war vertikal, also zu derjenigen der Prismen gekreuzt, und zwar so, daß sie genau dem Spalt parallel ging und mit den von den Prismen kommenden Strahlenbündeln genau einen Winkel von 90^0 bildete. Das Kameraobjektiv L_3 entwarf auf der Mattscheibe ein reelles Bild der durch die Prismen und das Gitter erzeugten Spektren.

Die Kamera wurde so gestellt, daß das Objektiv die ultraroten Lichtbündel möglichst vollständig aufnahm, daß also die Energie des Ultrarot fast ohne jeden Verlust zur Wirkung kam. In dieser Stellung erschien die D-Linie gerade noch am linken Rande.

Bei der beschriebenen Anordnung wirken die Prismen gleichsam als Filter[1]). Sie geben allein ein horizontales, aus den Linien des Metalls bestehendes Spektrum. Das dazu gekreuzte Gitter erzeugt von jeder Linie Beugungsbilder in vertikaler Richtung nach oben und unten, die bei geeigneter Spalthöhe voneinander getrennt sind. Die zugehörigen Ordnungen sämtlicher Linien bilden dann ein nach der Dispersionskurve der beiden Prismen gekrümmtes Spektrum. (Vgl. Tafel Nr. 6.)

Wollte man das Gitter allein anwenden, so würden mit den Wellenlängen 1340 $\mu\mu$ erster Ordnung, die schwach auslöschen, die stark die Phosphoreszenz vernichtenden Wellen 670 $\mu\mu$ zweiter Ordnung zusammenfallen und diese würden dann die Wellen erster Ordnung ganz verdecken. Dies wäre auch durch Farbfilter kaum zu beseitigen.

Für die Aufnahmen wurde die Spalthöhe so reguliert, daß die ersten Ordnungen der D-Linie eben vom Hauptbild getrennt erschienen. Danach mußte bei Verwendung des Drahtgitters die Spalthöhe bis auf etwa 0,6 mm verkleinert werden, bei Gebrauch des

1) H. Becquerel verwendet dieselbe Trennungsmethode: Compt. rend. **99**. 417. 1884.

photographischen Gitters konnte wegen der größeren Dispersion desselben der Spalt ca. 2 mm lang gemacht werden. Die Spaltbreite betrug in beiden Fällen 0,2—0,4 mm.

Auf der Mattscheibe war jede Linie in einer großen Anzahl von Ordnungen zu sehen. Auf den Platten traten jedoch bei den zu messenden Linien im Ultrarot höchstens die ersten Ordnungen deutlich als kleine weiße Vierecke auf.

2. Die Meßmethode.

Wenn die Dispersionsrichtung des Gitters, wie bei der Versuchsanordnung, senkrecht zur Strahlenrichtung steht, so ergibt sich die Wellenlänge bekanntlich aus der Formel

$$m\lambda = c \sin \varphi_m,$$

worin c die Gitterkonstante, m die Ordnungszahl, φ_m der Ablenkungswinkel der m-ten Ordnung einer Linie vom Hauptbilde, λ die Wellenlänge dieser Linie bedeutet.

Für die Messung kam, wie oben erwähnt, nur die erste Ordnung in Betracht, infolge der Lichtschwäche der meisten ultraroten Linien. Bezeichnet auf der photographischen Platte p den Abstand einer Linie in erster Ordnung vom Hauptbilde, d die Entfernung des Hauptbildes vom Treffpunkt der optischen Achse mit der Platte (Mitte der Platte), F die Brennweite des Kameraobjektivs, so ist

$$\sin \varphi = \frac{p}{\sqrt{F^2 + d^2 + p^2}}.$$

Die obige Gleichung für λ nimmt dann die Form

$$\lambda = c \frac{p}{\sqrt{F^2 + p^2 + d^2}}$$

an. Für die in Frage kommenden Linien wird p^2 und d^2 gegen F^2 sehr klein[1]), man kann also mit großer Annäherung setzen:

$$\lambda = \frac{cp}{F}.$$

Zur Berechnung irgend einer Wellenlänge nach dieser Formel muß man die Gitterkonstante c des benutzten Gitters und die Brennweite F kennen. Diese wurden experimentell ermittelt (s. Dissertation p. 24—28). Es ergab sich für das Drahtgiter $c = 0{,}368960$ mm, wobei der mittlere Fehler der einzelnen Messung $\Delta c = \pm 0{,}000392$ mm beträgt. Die Gitterkonstante des photographischen Gitters bestimmte

[1]) Vgl. Dissertation, 28.

sich zu $c = 0,124960$ mm. Als mittlerer Fehler der einzelnen Messung wurde $\Delta c = \pm 0,0000187$ mm berechnet. Die Brennweite des Kameraobjektivs ermittelte ich auf photographischem Wege und erhielt $F = 353,55$ mm mit einem mittleren Fehler von $\Delta F = \pm 0,32$ mm. Den Abstand p ergab die Messung aus den Spektrogrammen.

3. Die absoluten Messungen.

Die Messungen erstreckten sich an den Aufnahmen mit dem Drahtgitter nur auf Linien des Rubidiums, da die noch nicht gemessenen ultraroten Linien der anderen Alkalien trotz vieler Aufnahmen unter variierten Bedingungen nicht mit genügender Schärfe erhalten werden konnten.

Das photographische Gitter lieferte weit lichtstärkere Spektra, infolgedessen gelangen neben relativ sehr scharfen Aufnahmen des Rubidiums auch einige genauer meßbare Platten von Cäsium, Kalium und Natrium.

Für die mit dem Drahtgitter gemessenen Linien ergibt sich unter Zugrundelegung der Formel $\lambda = \frac{cp}{F}$ und der Werte

$$c = 0,368960 \text{ mm}, \quad F = 353,55 \text{ mm}:$$

Tabelle Nr. 1.

Element	Rubidium		
Abstand p	1,267	1,2901	1,314
Fehler Δp	±0,006	±0,0026	±0,006
Wellenlänge λ in $\mu\mu$	1322,2	1346,3	1371,3

In derselben Weise sind die Messungen mit dem photographischem Gitter der Rechnung unterworfen. In die Formel $\lambda = \frac{cp}{F}$ sind nur die Werte

$$c = 0,124960 \text{ mm},$$
$$F = 353,55 \text{ mm}$$

jetzt einzusetzen. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle Nr. 2.

Element	Natrium	Kalium		Rubidium			Cäsium
p in mm	3,238	3,332	3,535	3,743	3,803	3,867	3,845
Δp „	—	—	—	±0,0053	±0,0014	±0,0049	—
λ in $\mu\mu$	1144,4	1177,6	1249,4	1322,9	1344,2	1366,8	1359,0

4. Fehlerberechnung.

In der zur Berechnung der Wellenlängen benutzten Formel

$$\lambda = \frac{c\,p}{F}$$

sind die Größen c, p, F experimentell bestimmt, wobei die mittleren Fehler

$$\Delta c, \quad \Delta p, \quad \Delta F$$

gefunden wurden. Man erhält dann den Fehler von λ, wenn man die obige Gleichung nach c, p, F differenziert, die Differentialquotienten mit den zugehörigen Fehlern multipliziert und aus der Summe der Quadrate der so erhaltenen Ausdrücke die Quadratwurzel auszieht.

Die Gleichung

$$\Delta \lambda = \pm \sqrt{\left(\Delta c \frac{\partial \lambda}{\partial c}\right)^2 + \left(\Delta p \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2 + \left(\Delta F \frac{\partial \lambda}{\partial F}\right)^2}$$

stellt also den mittleren Fehler $\Delta \lambda$ von λ dar.

Führt man die Operationen aus, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\Delta \lambda = \pm \lambda \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2}.$$

Danach erhält man für die mit dem Drahtgitter bestimmte Wellenlänge des Rubidiums $\lambda_{II} = 1346{,}3\ \mu\mu$ durch Einsetzen der Zahlenwerte

$$\Delta \lambda_{II} = \pm 1346{,}3 \,.\, 10^{-6} \sqrt{11295 + 40616 + 8248}$$

oder

$$\Delta \lambda_{II} = \pm 3{,}30\ \mu\mu.$$

Der Fehler des Abstandes p_{II} hat demnach weitaus den größten Einfluß auf den Fehler $\Delta \lambda_{II}$ von λ_{II}.

Die Werte der Wellenlängen des Rubidiums

$$\lambda_{I} = 1322{,}2\ \mu\mu,$$
$$\lambda_{III} = 1371{,}3\ \mu\mu$$

können nach der Rechnung etwa um den doppelten Betrag von $\Delta \lambda_{II}$ falsch sein.

Die Messungen der drei Rubidiumlinien mit dem Drahtgitter bleiben später unberücksichtigt, weil die absoluten Bestimmungen mittels des photographischen Gitters weit genauer sind. Ich habe sie aber trotzdem hier angeführt, um zu zeigen, welche Genauigkeit

mit dem groben Drahtgitter erreicht wird, vor allem aber der Kontrolle halber.

Die mittleren Fehler für die mit photographischem Gitter ermittelten Wellenlängen des Rubidiums berechnen sich wie folgt:

$$\Delta\lambda_{\text{I}} = \pm 1322{,}9 \,.\, 10^{-5}\sqrt{224 + 20224 + 8248} = \pm 2{,}24\,\mu\mu,$$
$$\Delta\lambda_{\text{II}} = \pm 1344{,}2 \,.\, 10^{-5}\sqrt{224 + 1383 + 8248} = \pm 1{,}33\,\mu\mu,$$
$$\Delta\lambda_{\text{III}} = \pm 1366{,}8 \,.\, 10^{-5}\sqrt{224 + 16145 + 8248} = \pm 2{,}14\,\mu\mu.$$

Der Fehler der infolge ihrer Intensität am besten meßbaren Linie $\lambda_{\text{II}} = 1344{,}2\,\mu\mu$, wird hiernach hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der Brennweite F hervorgerufen, während in den Ausdrücken für die Fehler der beiden anderen Linien bereits wieder die Fehler der Abstände p überwiegen. In allen Fällen ist der Fehler der Gitterkonstante von verschwindendem Einfluß.

Bei der Cäsiumlinie

$$\lambda_{\text{Cs}} = 1359{,}0\,\mu\mu$$

beträgt die größte Abweichung vom Mittel

$$\Delta\lambda = 2{,}2\,\mu\mu.$$

Die Fehler der Natriumlinie und der zwei Kaliumdoppellinien

$$\lambda_{\text{Na}} = 1144{,}2\,\mu\mu$$
$$\lambda_{\text{K}_\text{I}} = 1177{,}6 \;\text{,,}$$
$$\lambda_{\text{K}_\text{II}} = 1249{,}4 \;\text{,,}$$

können $8\,\mu\mu$ betragen. Die Werte sind später nicht berücksichtigt, weil die relative Messung dieser Linien im prismatischen Spektrum genauer ausfällt.

IV. Relative Wellenlängenbestimmung im Gitterspektrum.

Es schien wünschenswert, für die absoluten Messungen, über die eben berichtet wurde, eine Kontrolle zu haben. Diese konnte nur in relativen Messungen im Gitterspektrum bestehen, und zwar brauchte die Kontrolle nur für eine einzige Linie ausgeführt zu werden.

Es wurde dazu die Linie λ_{II} des Rubidiums gewählt, deren Wellenlänge am genauesten absolut meßbar war.

Auf den Platten erschienen die intensivsten Linien des Rubidium-

spektrums $\lambda = 780{,}60\,\mu\mu$, $\lambda = 795{,}05\,\mu\mu$ noch in zweiter und dritter Ordnung recht deutlich und relativ scharf. Da diese Linien sehr nahe gleiche Abstände vom Achsenpunkte besitzen wie die Linie λ_{II} erster Ordnung, so gelten die Gleichungen:

$$m \cdot 780{,}60 = \frac{c\,p_m}{F} \quad \text{für } m = 2,\ 3,$$

$$m \cdot 795{,}05 = \frac{c\,p_m'}{F} \quad \text{für } m = 2,\ 3.$$

Hierin sind die Abstände p_m und p_m' auf den Platten zu messen.

Für die Wellenlänge der Linie λ_{II} kann man daher aus den Gleichungen

$$\lambda_{II} = \frac{c\,p_{II}}{F},$$

$$m \cdot 780{,}60 = \frac{c\,p_m}{F},$$

$$m \cdot 795{,}05 = \frac{c\,p_m'}{F}$$

die Bestimmungsgleichungen ableiten:

$$\lambda_{II} = \frac{780{,}60 \cdot m \cdot p_{II}}{p_m} \quad m = 2,\ 3,$$

$$\lambda_{II} = \frac{795{,}05 \cdot m\,p_{II}}{p_m'} \quad m = 2,\ 3$$

oder wenn man durch m kürzt:

$$\lambda_{II} = \frac{780{,}60 \cdot p_{II}}{p} = \frac{780{,}60 \cdot 3{,}803}{p}, \tag{1}$$

$$\lambda_{II} = \frac{795{,}05 \cdot p_{II}}{p'} = \frac{795{,}05 \cdot 3{,}803}{p'}. \tag{2}$$

Auf den Platten wurden die Strecken zwischen den beiden zweiten bzw. dritten Ordnungen der Linien $780{,}6\,\mu\mu$ und $795{,}05\,\mu\mu$ gemessen; durch Division der so erhaltenen Beträge mit 4 bzw. 6 ergaben sich dann die in die Gleichungen (1) und (2) einzusetzenden Werte p und p', die auf diese Weise nur mit dem 4. bzw. 6. Teil des direkten Messungsfehlers behaftet sind.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen und Rechnungen zusammengestellt. Die für die Wellenlänge $780{,}60\,\mu\mu$ unter p_2 und p_3 angegebenen Zahlen gelten für die aus der Messung der zweiten bzw. dritten Ordnung erhaltenen Abstände (in Millimetern); die folgende Spalte enthält die nach Gleichung (1) berechneten Werte

für λ_{II} in $\mu\mu$. Die gleiche Bedeutung haben die für die Wellenlänge 795,05 $\mu\mu$ mitgeteilten Zahlen, zur Berechnung von λ_{II} ist aber Formel (2) benutzt.

Tabelle Nr. 3.

	$\lambda = 780{,}60\ \mu\mu$				$\lambda = 795{,}05\ \mu\mu$			
Platte	p_2	λ_{II}	p_3	λ_{II}	p_2'	λ_{II}	p_3'	λ_{II}
181	2,208	1344,5	2,210	1343,3	2,245	1346,8	2,252	1342,6
182	2,208	1344,5	2,211	1342,7	2,249	1344,4	2,248	1344,9
183	2,209	1343,9	2,210	1343,3	2,242	1348.6	2,244	1347,3
184	2,202	1348,2	2,215	1340,3	2,251	1343,3	2,253	1341,9
Mittelwert	—	1345,3	—	1342,4	—	1345,8	—	1344,3

Vereinigt man die in der letzten Zeile stehenden Mittelwerte weiter zu einem gemeinschaftlichen Mittel, indem man die einzelnen Werte proportional der Ordnung, aus der sie berechnet sind, berücksichtigt, so erhält man als Endwert

$$\lambda_{II} = 1344{,}2\ \mu\mu.$$

Diese Zahl stimmt genau mit dem durch absolute Messung gewonnenen Resultate überein.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Über die Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer.

Von Joh. Pinnow.

Daß der Farmersche Abschwächer von verschieden stark geschwärzten Stellen der Platte trotz entgegenstehender Angaben[1]) gleiche Mengen Silber entfernt, welches Verhältnis man auch zwischen Ferricyankalium und Thiosulfat wähle, hat vor kurzem W. Scheffer[2]) in einer Abhandlung betont, die an der Veränderung des Plattenkorns den Einfluß der Abschwächer erläuterte. Es muß auch,

unbeschadet der Menge des als Bodenkörper zu betrachtenden Silbers, die Reaktionsgeschwindigkeit allenthalben die gleiche sein, da die Silberkonzentration konstant bleibt, wenn schneller neue Mengen Silber sich lösen, als sie in den Salzzustand übergehen, und die silberhaltigen Schichten, wenigstens soweit sie zunächt in Betracht kommen, dem Abschwächer gleich gut zugänglich sind. Daß letzteres zutrifft, haben die Arbeiten von K. Schaum[3]), S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[4]) bewiesen.

Ammonpersulfat soll dagegen abschwächen, proportional der Menge des vorhandenen Silbers. Lüppo-Cramer wollte seinerzeit[5]) diese Erscheinung damit erklären, daß, je mehr Silber vorhanden sei, um so heftigere Reaktion und größere Temperatursteigerung eintrete, die Gelatine erweiche und neues Persulfat leichter zum Silber treten lasse. Das Unwahrscheinliche seiner damaligen Deutung des Vorganges scheint Lüppo-Cramer neuerdings selber zu erkennen und vertritt die Anschauung,[6]) daß an die Stelle von Silber eine Verbindung von Bromsilber und Silber trete; er verschweigt indessen, woher das Brom kommen soll, zumal in der Menge, in der es zur Bildung von Silberbromür gebraucht wird. Vom Entwickeln kann Brom nicht in der Schicht geblieben sein, da es an die Gelatine getreten sein müßte, um nicht durch Fixieren und Waschen entfernt zu werden; diese Annahme leichter Aufnahmefähigkeit für Brom würde die Gelatine zu einem Entwickler stempeln. Neu hineingebracht wird jedenfalls kein Brom.

Von der Tatsache, daß trotz der Unhaltbarkeit auch der jüngsten Lüppo-Cramerschen Theorie an die Stelle des Silbers zum Teil ein neuer Bodenkörper getreten ist, kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Platte streifenweise belichtet, nach der üblichen Behandlung abschwächt mit Persulfat, senkrecht zu den Trennungslinien der Felder in drei Streifen schneidet und einen Streifen fixiert, einen anderen entwickelt, während der dritte unverändert bleibt: Streifen I wird wenig heller, Streifen II wesentlich dunkler als III ausfallen. Es muß also eine entwickelbare Silberverbindung vorhanden sein. Die bekannte Fähigkeit der Silbersalze, mit den Spaltprodukten der Gelatine Doppelverbindungen einzugehen[7]), und die Überlegung, daß mit der Erhöhung des Molekulargewichts beim Übergang vom Spaltprodukt zur Gelatine selbst die Löslichkeit in Wasser abnehmen möge, führen ungezwungen zu der Anschauung, daß hier eine Komplexverbindung von Silbersulfat, möglich auch Oxydulsulfat und Gelatine vorliegt. Daß ein neuer Bodenkörper

beim Abschwächen sich bildet, konnte man schon aus der Änderung der Farbe, die *bisweilen* mit der Einwirkung des Persulfats verbunden ist, schließen; die schwarze Bildsubstanz ging in eine braunschwarze über. Und einen recht frappanten Farbenumschlag haben neuerdings K. Schaum und Schloemann[8]) beobachtet, nämlich von Rot in Blauviolett, an Platten, die mit Adurol entwickelt waren. Auch die Beobachtung von J. J. Pigg[9]) ist hierher zu rechnen, daß das Korn der mit Persulfat behandelten Platten durchscheinend geworden ist. Diese Bildung eines neuen Bodenkörpers tritt ein, mag die Platte mit Persulfat allein abgeschwächt oder dem Persulfat Salzsäure, Phosphorsäure oder selbst Salpetersäure zugesetzt sein; nur ist im letzten Falle der neue Bodenkörper am spärlichsten vertreten, soweit sich aus den Intensitätsänderungen beim Fixieren und Entwickeln nach bloßem Augenschein ein Schluß ziehen läßt.

Zum Nachweis der im neuen Bodenkörper enthaltenen Schwefelsäure wurde eine in üblicher Weise behandelte und möglichst weitgehend abgeschwächte Platte einige Male mit destilliertem Wasser abgespült und dann so lange unter zeitweiligem Schaukeln der Schale mit destilliertem Wasser gewaschen, das anfangs nach je 10, später nach je 20 Minuten erneuert wurde, bis das abgegossene Wasser mit Chlorbarium wohl nach einigen Sekunden Opaleszenz, aber auch nach 5 Minuten keine feinpulvrige Ausscheidung von Bariumsulfat gab. Als darauf 20 Minuten lang, die Platte in 0,5 prozentiger Kochsalzlösung bzw. 0,3 prozentiger Salzsäure gebadet wurde, gab die abgegossene Lösung schon nach 10 Sekunden mit Chlorbarium eine stärkere Ausscheidung von Bariumsulfat als sie die drei Waschwässer gegeben hatten, die dem letzten vorhergegangen waren. Die Schwefelsäure findet sich demnach in einer festeren Bindung in der Gelatineschicht, als sie durch ein leicht auswaschbares Alkalisulfat repräsentiert würde. Das Vorkommen von Silbersulfat, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, noch besser das von einer Komplexverbindung des Silbersulfats mit Gelatine würde das Versuchsergebnis erklären. Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so kann es wohl vorkommen, das in der Kochsalzlösung bzw. Salzsäure die Reaktion mit Chlorbarium ausbleibt. In diesem Falle wird die Platte durch Entwickeln nicht oder kaum dunkler gefärbt; auch das Silbersulfat ist allein durch Wasser entfernt, ausgewaschen worden.

Auf den Mechanismus der Bildung des neuen Bodenkörpers wirft folgender Versuch einiges Licht. Von drei Streifen einer

strichweise immer stärker belichteten und in üblicher Weise behandelten Platte bade man einen in 1 prozentigem Silbernitrat (I), einen in 0,1 prozentigem Silbernitrat (II) und weiche einen in Wasser auf (III) und nach dem Abtropfen schwäche man mit 1 prozentigem Ammonpersulfat während der gleichen Zeit ab. Streifen II ist wenig stärker als III, I viel stärker als II abgewächt. Nicht immer wollte mir der Versuch in der anderen Form glücken, nämlich, daß ich auf der aufgeweichten Platte nach gutem Abtropfen Schriftzeichen mittels eines abgerundeten Glasstabes mit 3 bis 5 prozentiger Silbernitratlösung markierte und nach wenigen Minuten die Platte mit Persulfat behandelte. *Jedenfalls beschleunigen Silbersalze die Abschwächung mit Persulfat.* Für den Verlauf des Prozesses gibt es drei Möglichkeiten:

1. Aus dem Persulfat und Silber bildet sich eine geringe Menge Silbersulfat:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,Ag = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Silbersalz und Persulfat reagieren (vgl. Kempf[10]) unter Bildung von Silbersuperoxyd:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Ag_2SO_4 + 2\,H_2O = 2\,AgO + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4.$$

Silbersuperoxyd, Silber und Schwefelsäure geben neues Silbersulfat und das Spiel beginnt von neuem; nur muß der Prozeß ein beschleunigtes Tempo einschlagen, da die Menge des Silbersalzes sich bei jedem Umsatze verdoppelt. *Das Silbersalz wirkt katalytisch.*

2. Im Ammonpersulfat finden sich geringe Mengen Caroscher Säure, die sich nach Zugabe von Jodkalium, Stärkekleister und wenigen Tropfen Schwefelsäure zur stark verdünnten Lösung mit Thiosulfat titrieren lassen (v. Bayer und Villiger). Setzt man zur Lösung des Persulfat auf 50 ccm 1 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$, bevor die Probe zur Bestimmung der Caroschen Säure gezogen wird, so läßt sich diese nach wenigen Minuten nicht mehr nachweisen. Wasserstoffsuperoxyd ist nicht an ihre Stelle getreten; denn weitaus weniger als die dem Thiosulfat entsprechende Menge Permanganat, 0,1 ccm $^1/_{100}$ norm. $KMnO_4$ statt 0,75 ccm $^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$, rötet die Flüssigkeit deutlich. Der eigentümliche, etwas stechende Geruch, die Reaktionen mit Jodkaliumstärkepapier und mit schwach angesäuerter und mit Lakmustinktur gefärbter 1 $^0/_0$ iger Jodkaliumlösung (Houzeau) im überstehenden Gasraume zeigen Ozon an. *Die Abspaltung von Ozon oder ozonisiertem Sauerstoff aus Caroscher Säure wird durch Silbersalz außerordentlich beschleunigt.* Hat sich daher aus Silber und Persulfat ein wenig Silbersalz gebildet, so kann dieses die Carosche

Säure katalysieren; das Ozon bildet mit dem Silber Silbersuperoxyd; dieses gibt wieder mit Silber und Schwefelsäure Silbersulfat, das die von neuem entstandene Caro sche Säure katalysiert. Durch die Zunahme an freier Säure wird die Bildung der Caroschen Säure, durch die Zunahme des Silbersalzes ihre Zersetzung beschleunigt werden. Höchst wahrscheinlich konkurrieren beide Prozesse miteinander. Daß der zuletzt beschriebene in Betracht kommt, beweist das Auftreten von kleinen Glasbläschen auf der Schicht bei der Behandlung mit Persulfat, das ich stets nach dem Vorbade mit Silberlösung, häufig und schwächer ohne ein solches Vorbad beobachtet habe. Prozeß I sieht diese Bläschenausscheidung nicht vor.

3. Unter dem Einflusse von Silbersalzen oxydiert nach R. Kempf (l. c.) Überschwefelsäure das Ammoniak zu Salpetersäure, indem zunächst Silbersuperoxyd, das eigentliche Oxydationsmittel entsteht:

$$8\,(NH_4)_2S_2O_8 + 6\,H_2O = 2\,HNO_3 + 7\,(NH_4)_2SO_4 + 9\,H_2SO_4.$$

Überschwefelsäure selber wirkt auf Ammoniak nicht ein. Es könnte sich also Salpetersäure unter dem Einfluß des zunächst entstandenen Silbersalzes bilden und dann ihrerseits die Platte aufhellen. Allein diese Reaktion verläuft, wie nachstehende Versuche zeigen, so langsam, und selbst bei voller Ausnutzung der Überschwefelsäure entstehen so geringe Mengen Salpetersäure, daß diese, wie ein Vergleichsversuch zeigte, selbst in 4 Stunden nicht im geringsten auf die Platte einwirken. Die Abschwächung der Platte unter intermediärer Bildung von Salpetersäure scheidet demnach aus den ins Auge zu fassenden Möglichkeiten aus.

Die Lösung war in bezug auf Silber $^1/_{500}$ normal; die Temperatur war Zimmertemperatur und wurde nicht reguliert.

Zeit in Minuten	10 ccm Lösung entsprechen ccm $^1/_{10}$norm. Thiosulfat
0	7,93
285	6,74
470	6,27
1300	4,36
1890	3,56
2760	2,49

Nach analogen Erwägungen, wie sie für die Abschwächung nach Farmer gelten, sollte man erwarten, daß sich der neue Bodenkörper überall mit gleicher Geschwindigkeit bilde. Daß dies nicht zutrifft, lehrt die Fixierung und neue Entwickelung. Vielleicht

erklärt sich der stärkere Angriff der dunkleren Stellen der Platte dadurch, daß bei anfänglich gleich schneller Bildung des neuen Bodenkörpers dieser die geringere Anzahl bzw. die kleineren Silberkörner leichter umhüllt und vor neuem Angriff schützt, als die in den dichteren Stellen der Platte angereicherten und größeren Körner. Oder der Vorgang verläuft in zwei Etappen. Zunächst könnte sich Silberoxydulsulfat bilden; dieser müßte, soweit es nicht in Silberoxydsulfat während der zweiten Phase verwandelt und zum Teil durch Waschen entfernt wird, proportional der Silbermenge sich bilden. Namhafte Mengen Silber gehen auch beim Abschwächen mit Persulfat in Lösung und sind wohl zumeist die Ursache der so häufig beklagten Fleckenbildung. Dem Durchschnittsamateur steht destilliertes Wasser nicht zur Verfügung. Das gelöste Silber scheidet mit den Chloriden des Leitungs- oder Brunnenwassers Chlorsilber aus, und wo sich eine solche Chlorsilberwolke niederschlägt, wird die Abschwächung beschleunigt, es entsteht ein Fleck. *Für die Abschwächung mit Persulfat ist unbedingt destilliertes Wasser zu verwenden.*

Anmerkungen.

1) The Amateur Photographer **XL.** 1904. S. 195. The Brit. Journ. Phot. **195.** S. 625. Fr. Phot. Ztg. **1902.** 90.

2) Photogr. Rundschau **21.** 1907. 17.

3) Vgl. Phot. Rdsch. **1902.** 227.

4) Zeitsch. f. wiss. Phot. **3.** 1905. 359.

5) Phot. Wochenbl. **1901.** 99.

6) Photogr. Rdsch. **21.** 1907. 160. Phot. Corr. **1907.** 230.

7) Über Spaltprodukte der Gelatine, E. Fischer, P. A. Levene, R. H. Aders, Zeitschr. f. physiol. Chem. **35.** 1902. 70; M. Siegfried, Chem. Centralblatt. 1903. **II.** 579; Silberverbindungen einiger Spaltprodukte: Ersatz des Fixiernatrons durch Glykokoll im Farmerschen Abschwächer, B. Homolka, Phot. Corr. **1903.** 19. Silberverbindung des den Polypeptiden analog aufgebauten Glyzinanhydrid, Handbuch d. organ. Chem. v. Beilstein (III. Aufl.) **1.** 1184; Verbindung von Lysinnitrat mit Silbernitrat, ebenda, Bd. **3.** 893, Arginin, bzw. Argininnitrat mit Silbernitrat, Bd. **3.** 779.

8) Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 1907. 120.

9) Brit. J. of Phot. **1903.** 706. Phot. Corr. **1903.** 576.

10) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38.** 1905. 3966.

(Eingegangen am 21. August 1907.)

Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.[1])

II. Teil:

Zusammenhang der optischen Eigenschaften mit der chemischen Konstitution.

Von H. Erfle.

Daß Brechungsindex und Dispersion einer Substanz mit der chemischen Konstitution zusammenhängen, ist schon durch zahlreiche Arbeiten über die sogenannte „Molekularrefraktion" und „Molekulardispersion" bewiesen worden; die wichtigsten dieser Arbeiten sind die von H. Landolt und von J. W. Brühl,[2]) in denen gezeigt wurde, daß es möglich ist, die Molekularrefraktion einer Verbindung zu berechnen als Summe der Atomrefraktionen ihrer Bestandteile; hierbei tritt eine Vergrößerung der Molekularrefraktion gegenüber der Summe der Atomrefraktionen („Refraktionsinkrement") auf, wenn an Stelle der einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine sogenannte doppelte oder eine dreifache Bindung tritt; überhaupt zeigt sich die Atomrefraktion insbesondere der mehrwertigen Elemente variabel, je nach der Art der Bindung im Molekül. Als Ausdruck für die Molekularrefraktion wird jetzt meist

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \mathfrak{M} \tag{1}$$

oder

$$\frac{b^2 - 1}{b^2 + 2} \frac{M}{d} = \mathfrak{M}_\infty \tag{2}$$

benutzt, wobei n den Brechungsindex für die rote oder violette Wasserstofflinie (d. h. für die Wellenlänge $\lambda = 656{,}304 \cdot 10^{-7}$ cm oder $434{,}066 \cdot 10^{-7}$ cm) und b^2 die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion liegt die Annahme zugrunde, daß die Ausdrücke (1) und (2) bei Änderung der Dichte der Substanz konstant bleiben; daß dies nicht der Fall ist, wurde durch viele Untersuchungen von E. Ketteler, R. Weegmann, Knops u. a. gezeigt, doch sind (1) und (2) nicht so sehr variabel, daß sie als Ausdruck für die Mole-

kularrefraktion unbrauchbar wären. Tatsächlich ist ja dieser Zusammenhang zwischen Molekularrefraktion, Molekulardispersion und chemischer Konstitution insbesondere von J. W. Brühl sehr weit verfolgt worden.

Es ist nun von Interesse, daß auch die Drudeschen Untersuchungen[3]) über den Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften und der Elektronentheorie eine Anwendung der Dispersionsmessungen auf chemische Fragen möglich gemacht haben, die von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, ähnliche Schlüsse wie die Molekularrefraktionstheorie gestattet. Drude fand nämlich, daß es möglich ist, aus der Dispersion einer durchsichtigen Substanz einen unteren Grenzwert p für die *Gesamt*zahl schwingungsfähiger Elektronen *pro Molekül* dieser Substanz zu berechnen und daß es, ähnlich wie bei der Landolt-Brühlschen Molekularrefraktion möglich ist, für eine Verbindung den Grenzwert p bzw. $p \cdot e/m$ additiv zusammenzusetzen aus den $p \cdot e/m$ der einzelnen Atome bez. bestimmter Atomgruppen. (e/m ist das Verhältnis der elektromagnetisch gemessenen Ladung zur Masse eines Elektrons, für das Drude unter gewissen Annahmen aus der Dispersion des Wasserstoffgases den Wert $1,5 \cdot 10^7$ berechnet hat in Übereinstimmung mit den aus Kathodenstrahlversuchen, Beobachtungen an den β-Strahlen radioaktiver Substanzen erhaltenen Zahlen für e/m.) Dabei zeigten die Benzolderivate ein besonderes Verhalten, indem bei diesen durch die eigentümliche Art der Bindung im Benzolkern die Beweglichkeit bei einigen der Elektronen stärker zurückgeht als bei anderen, d. h. die *relative* Verschiedenheit der Eigenwellenlängen der einzelnen Elektronengattungen größer wird. Außerdem stellt Drude den Satz auf: Bei den als Kationen möglichen Stoffen muß die berechnete Zahl p der Elektronen, welche durch ihre Beweglichkeit die Dispersion beeinflussen, gleich sein der Valenz oder kleiner sein; bei den Stoffen dagegen, welche als Anionen auftreten können, hängt die berechnete Zahl p der lose sitzenden Elektronen nicht mit der Valenz zusammen, sondern kann, wie bei den Halogenen, wesentlich größer sein als die Valenz. Außerdem gibt Drude noch eine elektrische Deutung der Abeggschen Theorie[4]) der Valenz.

Es war nun mein Bestreben, zu untersuchen, welches Verhalten Substanzen, die eine sogenannte Doppelbindung enthalten, zeigen, ob außerdem die von Drude gefundene Additionsregel für $p \cdot e/m$ auch gestattet, $p \cdot e/m$ für andere Substanzen vorauszuberechnen, die Drude noch nicht in den Kreis seiner Rechnungen gezogen

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ aus der Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beobachtet, $k = 0$ gesetzt	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ berechnet aus Tabelle 2	p für $e/m = 1,5 \cdot 10^7$	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach anderen Beobachtern ($k = 0$)
Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88,1	0,8123	34	32,6	Ld.	32,84	33,96	21,9	Ld.	34,15 Br.
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3C \cdot OH$	74,1	0,7864	28	—	—	28,17	28,31	18,8	Br.	—
Methylhexylcarbinol, $CH_3CHOHC_6H_{13}$	130,2	0,8193	52	—	—	50,6	50,91	33,7	Br.	—
Glyzerin, $C_3H_5(OH)_3$	92,1	1,2590	26	28,4	Ld.	28,23	27,68	18,8	Ld.	—
Buttersäure, norm., $C_3H_7 \cdot COOH$	88,1	0,9594	28	27,0	Ld.	26,91	27,12	17,9	Ld.	26,46 Br.
Isobuttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$	88,1	0,9490	28	—	—	28,63	27,12	19,1	Br.	—
Isovaleriansäure, $C_4H_9 \cdot COOH$	102,1	0,9298	34	31,2	Ld.	32,13	32,77	21,4	Ld.	—
Milchsäure, $CH_3 \cdot CHOHCOOH$	90,1	1,2403	24	—	—	23,67	23,98	15,8	Ld.	—
Essigsäureanhydrid, $O(CO \cdot CH_3)_2$	102,1	1,0816	28	—	—	26,71	26,95	17,8	Ld.	—
Isoamylformiat, $HCOOC_5H_{11}$	116,1	0,875	40	—	—	39,56	39,44	26,4	Ld.	37,17 Ld.
Äthylbutyrat, $C_3H_7COOC_2H_5$	116,1	0,8892	40	39,7	Ld.	39,49	39,44	26,3	Ld.	—
Amylvalerat, $C_4H_9COOC_5H_{11}$	172,2	0,8568	64	—	—	62,03	62,04	41,3	Ld.	—
Triäthylzitrat, $C_{12}H_{20}O_7$	276,2	1,1369	82	—	—	76,33	80,53	50,9	Br.	—
Trichloressigester, $Cl_3C \cdot COOC_2H_5$	191,4	1,3826	28	—	—	42,20	42,09	28,1	Br.	—
Methylhexylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$	128,2	0,8185	50	—	—	46,64	47,21	31,1	Br.	—
Isoamylaldehyd (Valeral), $C_4H_9 \cdot COH$	86,1	0,799	32	—	—	30,63	30,26	20,4	Ld.	30,93 Ld.
Propionyl-Chlorid, $C_2H_5 \cdot COCl$	92,5	1,0646	20	—	—	22,55	23,61	15,0	Br.	—
Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106,6	0,872	32	—	—	36,6	36,10	24,4	J. M.	—
Äthylbromid, C_2H_5Br	109,0	1,460	14	—	—	18,33	18,82	12,2	Hg.	18,56 Wg.
Amylbromid, $C_5H_{11}Br$	151,1	1,2214	32	—	—	35,04	35,77	23,4	J. M.	30,2 Hg.
Butyljodid, norm., C_4H_9J	183,9	1,6166	26	—	—	26,26	27,93	17,5	Br.	—
Dekan, $C_{10}H_{22}$	142,2	0,728	62	—	—	62,0	59,7	41,3	Ld. J.	—

Amylen, C_5H_{10}	70,1	0,666	30	—	—	22,92	23,22	15,3	Ld. J.	24,9 Br.
Hexylen, C_6H_{12}	84,1	0,679	36	—	—	28,04	28,87	18,7	Br.	35,8 Ld. J.
Krotonsaures Äthyl, $C_3H_5\cdot COOC_2H_5$	114,1	0,9188	38	—	—	26,98	31,21	18,0	Br.	—
Aconitsaures Äthyl, $C_{12}H_{18}O_6$	258,2	1,1064	78	—	—	56,3	69,79	37,5	Br.	—
Tribromäthylen, $HBrC{=}CBr_2$	264,9	2,6876	12	23,7	Wg.	23,63	19,23	15,7	Wg.	—
Propargylalkohol. $HC{\equiv}C\cdot CH_2OH$	56,0	0,9715	18	—	—	14,92	14,44	9,9	Br.	—
Cymol, $C_6H_4\cdot CH_3\cdot C_3H_7$	134,1	0,8619	54	—	—	34,43	33,19	22,9	Ld. J.	36,14 Br.
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$	126,5	1,1138	36	—	—	23,78	23,21	15,5	J. M.	—
Chlortoluol, $C_6H_4\cdot Cl\cdot CH_3$	126,5	1,0841	36	—	—	24,13	25,25	16,1	J. M.	—
Brombenzol, C_6H_5Br	157,0	1,5084	30	22,0	Br.	21,3	21,01	14,2	J. M.	21,87 Br.
Naphthalin, $C_{10}H_8$	128,1	0,9621	48	21,0*	Nsn.	20,92*	17,01	13,9	Nsn.	—
Methyl-α-Naphthol, $C_{10}H_6\cdot CH_3\cdot OH$	158,1	1,0964	56	—	—	21,46	22,85	14,3	Nsn.	—
Styrol, $C_6H_5\cdot HC{=}CH_2$	104,1	0,9074	40	—	—	17,51	17,87	11,7	Br.	—
Siliciumbromid, $SiBr_4$	348,2	2,7722	8	—	—	32,39	Si: 8,71	21,6	A.	—
Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$	144,6	0,7682	56	—	—	51,74	Si: 0,14	34,5	A.	51,54 A.
Siliciumchlorid, $SiCl_4$	170,2	1,4756	8	—	—	30,97	Si: 5,97	20,6	A.	—
Tetramethylsilikat, $Si(OCH_3)_4$	152,5	1,0280	40	—	—	44,83	Si: 7,39	29,9	A.	—
Tetrapropylsilikat, $Si(OC_3H_7)_4$	264,7	0,9158	88	—	—	91,23	Si: 8,59	60,8	A.	—
Hexapropyldisilikat, $Si_2O(OC_3H_7)_6$	427,2	0,9769	136	—	—	135,8	Si: 4,86	90,5	A.	—
Diamant, C	12,0	3,52	4	4,7	Schr.	4,09	—	2,7	W.	—
Diamant, C	12,0	3,52	4	—	—	3,94	—	2,6	Mr.	4,11 für $\lambda = \infty$
Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$	101,2	0,7277	42	—	—	35,00	N: −3,7	23,3	Br.	—
Diäthylamin, $H(C_2H_5)_2N$	73,1	0,7108	30	—	—	26,38	N: −1,02	17,6	Br.	—
Propylamin, $C_3H_7\cdot NH_2$	59,1	0,7209	24	—	—	22,05	N: 0,30	14,7	Br.	—
Hydroxylamin, $NH_2\cdot OH$	33,1	1,2044	8	—	—	8,29	N: 0,98	5,5	Br.	—
Formamid, $NH_2\cdot COH$	45,1	1,1313	12	—	—	9,20	N: −0,06	6,1	Br.	—
β-Methylhydroxylamin, $NCH_3\cdot H\cdot OH$	47,1	1,0003	14	—	—	13,84	N: 0,88	9,2	Br.	—
Wasserstoff (Gas), H_2, 436 und 668 μμ	2,02	0,0000 8985	2	2,98	Ke.	2,83	—	1,9	Sch.	2,13 $\left(\frac{-188^0 \text{ u.}}{759 \text{ mm}}\right)$
Stickstoff (Gas), N_2, 436 und 668 μμ	28,08	0,00 12505	6	7,13	L.	6,70	—	4,5	Sch.	7,62 $\left(\frac{-192^0 \text{ u.}}{771 \text{ mm}}\right)$

hat. Da für die meisten Substanzen der Einfluß der ultraroten Absorption auf den Brechungsindex noch nicht genügend genau bekannt ist, so habe ich in der von **Drude** angegebenen Formel[5]) zur Berechnung des Grenzwertes p nur den Einfluß der Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett berücksichtigt. Ich benutzte also die folgende Formel:

$$(3) \qquad p \cdot \frac{e}{m} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \, \frac{M}{d} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right) \frac{(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{n_1^2 - n_2^2} \, .$$

M ist das Molekulargewicht, d die Dichte der Substanz für die Temperatur, bei der die Brechungsindizes n_1 für die Wellenlänge λ_1 und n_2 für die Wellenlänge λ_2 gemessen sind; λ_1 und λ_2 sind hierbei in cm zu messen [$1\ \mu\mu = 10^{-7}$ cm, $1\ \mu = 10^{-4}$ cm]. Meist habe ich die für die beiden Wasserstofflinien H_β und H_γ beobachteten Brechungsindizes der Berechnung von p zugrunde gelegt; p wächst ja im allgemeinen mit wachsender Wellenlänge,[6]) so daß zur Vergleichung der Zahlen p bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum verwendet werden muß. Ich habe für ca. 120 Substanzen die Rechnungen neu ausgefuhrt und auch für die Mehrzahl der schon von **Drude** untersuchten Flüssigkeiten die Berechnung wiederholt. Ich gebe in der vorstehenden Tab. 1 einen kurzen Auszug aus der Tab. 14 meiner Dissertation.[7]) Die Einrichtung meiner Tabelle ist die folgende: In der ersten Kolumne ist außer dem Namen der Substanz noch die chemische Formel angegeben, in den anderen Kolumnen folgen der Reihe nach Molekulargewicht (O = 16,00), Dichte und Valenzsumme, $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ (für $k = 0$), wie es von **Drude** berechnet wurde,[8]) mit Angabe des zugehörigen Beobachters, dann die von mir aus den Beobachtungen berechneten Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ (für $k = 0$), dann die aus meinen neuen Zahlen für die Atomgruppen (Tab. 2) durch Addition erhaltenen $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$, dann p, hierauf der Name des Beobachters. In der letzten Kolumne habe ich mitunter Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ angegeben, wie ich sie aus anderen Beobachtungen berechnete.

Die Abkürzungen für die Namen der Beobachter bedeuten:

Ld. **Landolt**, Ld. J. **Landolt** u. **Jahn**, Br. **Brühl**, Wg. **Weegmann**, Hg. **Haagen**, Nsn. **Nasini** und **Bernheimer**, Schr. **Schrauf**, J. M. **Jahn** und **Möller**, A. **Abati**, W. **Walter**, Mr. **Martens**, Sch. **Scheel**, Ke. **Ketteler**, L. **Lorenz**.

Die hierbei in Betracht kommenden Abhandlungen sind in meiner Dissertation angegeben.

J. W. **Brühl** hat für zahlreiche Stickstoffverbindungen die Dis-

persion gemessen (über 200 Stickstoffverbindungen; vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. **16.** 214—219. 1895 und **22.** 381—391. 1897), doch habe ich vorläufig nur für sechs stickstoffhaltige Methanderivate und drei stickstoffhaltige Benzolderivate die Grenzwerte p berechnet. Schon diese ergaben ein bemerkenswertes Resultat.

Aus den in Kolumne VII, Tab. 14 der Dissertation unter „$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beob.“ angegebenen Zahlen habe ich, ähnlich wie es Brühl[9]) für die Atomrefraktion und Atomdispersion getan hat, die den einzelnen Atomen zukommenden Werte für p abgeleitet und die Konstanten, welche den Einfluß einer „Doppelbindung“ zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von zwei Doppelbindungen usw. darstellen. Tab. 2 gibt das Resultat:

Tabelle 2.

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für verschiedene Atome bzw. Atomgruppen, Einfluß von mehrfachen Bindungen zwischen C-Atomen auf die Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$.

In Methanderivaten oder in Benzolderivaten direkt am Benzolkern			
CH_2	5,65	Cl	6,25
O″ Karbonylsauerstoff	2,01	Br	5,92
O′ Hydroxylsauerstoff	2,51	J	3,73
O < Estersauerstoff	3,53	F	2,21
O in Äthern	2,11	Benzolring	− 7,61
H	1,60	1 Kohlenstoffdoppelbindung	− 5,03
C	2,45	2 Doppelbindungen	− 6,10
C=O	4,46	1 Acetylenbindung	− 1,82
OH	4,11	Naphthalindoppelring	− 20,29
$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O-}$	7,99		

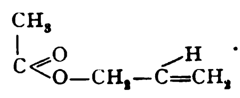
In Benzolderivaten für Atome, die nicht direkt am Benzolkern (C_6) sitzen	
H	1,02
C	2,30
OH	1,84
Cl	3,63
O″ + O <	2,36

p selbst ist $^2/_3$ der in der Tab. 2 angegebenen Zahlen.

O″ ist der Sauerstoff in der Gruppe C=O, O < in der Gruppe $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O-C}$, die in den Estern vorkommt; der Sauerstoff in Äthern ist wohl ebenfalls an zwei C-Atome gebunden, das eine dieser C-Atome ist dann aber nicht an O″ gebunden. Nachstehend ein Beispiel[10]) für die Berechnung von $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach Tab. 2:

Allylacetat, $C_5H_8O_2$.

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. $= 9{,}80 + 12{,}8 + 7{,}99 - 5{,}03$
$= 30{,}59 - 5{,}03 = 25{,}56.$



Aus den Si-haltigen Verbindungen ergeben sich für Si ($v = 4$) Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ von 0,14 bis 8,59,[11]) also p von 0,1 bis 5,9; *Mittel aus 6 Werten: $p = 4$.*

Für *Stickstoff* ergeben sich mit Benutzung der Werte aus Tab. 2[12]) mitunter negative Werte für $p \cdot e/m$,[13]) die keine physikalische Bedeutung haben; doch zeigen diese Werte einen bestimmten Gang, woraus man schließen kann, daß beim Eintritt von Stickstoff in das Molekül[14]) die Werte p für C, (H), O . . . sich ändern. $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ hat nach einer vorläufigen Berechnung aus fünf Substanzen den Wert 4,49 für die Gruppe CH_2. Läßt man $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für H ungeändert 1,6, dann ergeben sich folgende Zahlen für $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$:

C : 1,29; C=O : 0,85; OH : 2,07; N : 3,55.[15])

Die hiermit berechneten Zahlen sind:

Triäthylamin 35,29; Diäthylamin 26,31; Propylamin 21,82; Hydroxylamin 8,82; Formamid 9,20; β-Methylhydroxylamin 13,31. Dieses Verhalten der stickstoffhaltigen Verbindungen ist ein Beweis dafür, in welch hohem Grade die Grenzwerte p von der Konstitution beeinflußt werden.

Das Verhalten von Substanzen mit einer *Doppelbindung* war von Drude noch nicht untersucht worden. Drude nimmt bei den Benzolderivaten die Benzolformel von Kekulé[16]) an und fährt dann fort: „*p wird durch vorhandene Doppelbindungen kleiner.*“ Da aber verschiedene Theorien für die Struktur des Benzols existieren,[17]) so war es nötig, diesen Satz besonders zu beweisen. Meine Rechnungen für Substanzen, bei denen man sogenannte Doppelbindungen als sicher vorhanden annimmt, haben nun tatsächlich gezeigt, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen qualitativ denselben Einfluß hat, wie die besondere Art der Bindung im Benzolringe. Auch qualitativ ließen sich die meisten beobachteten Werte p gut darstellen durch die nach Tab. 2 berechneten p. Verschiedene der Substanzen, bei denen eine schlechte Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem p vorhanden ist, zeigen besondere konstitutive Eigenschaften.[18])

Außerdem zeigen ja die in den Tabellen mehrfach vorkommenden Beispiele, wie verschieden oft die Werte p nach verschiedenen Beobachtern ausfallen trotz Benutzung des gleichen Intervalles H_γ bis H_β, insbesondere beim Hexylen, beim Isoamylformiat (zwei verschiedene Präparate nach Landolt), beim Amylen, beim Cymol. Die bei einigen Methanderivaten vorkommenden größeren

Abweichungen erklären sich wohl alle durch geringe Verunreinigungen der Substanzen oder durch Beobachtungsfehler in der Messung der Dispersion.[18]) Auch habe ich mich unter Benutzung verschiedener Messungen von Landolt, Wüllner und Weegmann davon überzeugt, daß *innerhalb der gewöhnlich vorkommenden Temperaturen* (10^0—30^0) *die Werte* $p \cdot e/m$ *für dieselbe Substanz* als *konstant* angenommen werden können; jedenfalls ist der Einfluß von geringen Verunreinigungen der Substanz viel größer, als der Einfluß einer Temperatursteigerung um 20^0.

Ich fasse nun die Ergebnisse dieses II. Teils meiner Arbeit zusammen:

1. Der Grenzwert p der Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kann im Intervall $10-30^0$ als unabhängig von der Temperatur angesehen werden und wächst mit wachsender Wellenlänge. Es muß daher zur Vergleichung der Zahlen p bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum, etwa das der beiden Wasserstofflinien H_γ und H_β, verwendet werden. Die Zahlen p sind sehr empfindlich gegenüber geringen Verunreinigungen einer Substanz, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Brühlsche Molekulardispersion.

2. Der Einfluß einer doppelten oder äthylenischen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül auf die Grenzwerte p läßt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Durch Doppelbindungen erhält also die Beweglichkeit der (ultravioletten) Elektronen stärkere relative Verschiedenheiten, geradeso wie durch die besondere Art der Bindung zwischen den sechs Kohlenstoffatomen im Benzolkern. Substanzen mit zwei Doppelbindungen im Molekül sind ebenfalls durch eine negative Konstante charakterisiert, die jedoch dem Absolutwert nach nicht doppelt so groß ist wie bei einer Doppelbindung. Die dreifache Bindung oder Acetylenbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verhält sich qualitativ ähnlich wie eine Doppelbindung, hat aber geringeren Einfluß auf p als diese. Die Grenzwerte p für ein Atom sind verschieden, je nachdem dasselbe direkt am Benzolkern oder erst in einer Seitenkette sich befindet. Tritt Stickstoff in das Molekül einer organischen Verbindung ein, dann ändern sich die Grenzwerte p für C, (H), O.

3. Durch die von mir ausgeführten Rechnungen ist die Drudesche Theorie derart erweitert worden, daß sie der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion und Molekulardispersion ebenbürtig an die Seite tritt. Die Grenzwerte p haben mit

der Molekulardispersion die Eigenschaft gemeinsam, daß sie in hohem Grade von der chemischen Zusammensetzung der Substanz abhängig sind und können ebenso wie die Molekulardispersion zur Prüfung der Reinheit einer Substanz verwendet werden.

Anmerkungen.

1) Der in dieser Zeitschrift **6.** 100, erschienene I. Teil behandelte die Interessen des Physikers, in diesem II. Teil soll die Anwendung auf chemische Fragen behandelt werden, wobei auf den I. Teil möglichst wenig Bezug genommen wird.

2) Außerdem von A. Haagen, H. Jahn, G. Möller, R. Weegmann Gladstone, G. Abati u. a.; über die Molekularrefraktion und Molekulardispersion vgl. z. B. die Arbeit von J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **7.** 140—193. 1891.

3) P. Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, diese Zeitschrift **3.** Heft 1. 1905; ausführlicher in den Ann. d. Physik **14.** I. Teil 677—725, II. Teil 936—961. 1904.

4) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Ztschr. f. anorg. Chem. **39.** 330—380. 1904.

5) Vgl. etwa den I. Teil meiner in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit, Formel (10) und (11); $k = 0$.

6) Wenn p konstant ist, dann hat die Substanz nur *eine* ultraviolette Eigenschwingung.

7) Vgl. dort p. 64—71.

8) P. Drude, l. c. p. 706—709: „$p \cdot e/m$ beobachtet ohne k."

9) J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. **7.** 140—193. 1891.

10) Weitere Beispiele in der Dissertation p. 74, 75.

11) Auch die Atomrefraktion des Siliciums ist nach Abati sehr variabel; Ztschr. f. physik. Chem. **25.** 353—364. 1898.

12) Auch mit den von Drude, l. c. p. 717 angegebenen Zahlen.

13) Vgl. Kolumne VIII in Tab. 2.

14) Auch in N-haltigen Benzolderivaten.

15) Den gleichen Wert fand Drude, l. c. p. 714 für gasförmigen Stickstoff.

16) P. Drude, l. c. p. 715: „Benzol hat drei, Naphthalin sechs Doppelbindungen." Naphthalin hätte übrigens nur *fünf* Doppelbindungen.

17) In dem Lehrbuch der organischen Chemie von A. F. Holleman, 4. Aufl., p. 304—309, 1905, sind drei Benzolformeln erwähnt, die von Baeyer, Kekulé und Thiele.

18) Näheres in der Dissertation p. 76, 77.

München, Physik. Institut der technischen Hochschule,
Oktober 1907.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 5.

Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien.

Von A. Bergmann.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Schluß.)

V. Die relativen Messungen im prismatischen Spektrum.

1. Die Interpolation.

Da im Gitterspektrum nur die Messung der drei intensiven Rubidiumlinien 1322, 1344, 1366 $\mu\mu$ und der Cäsiumlinie 1359 $\mu\mu$ mit befriedigender Genauigkeit möglich war, so wurden die Wellenlängen der übrigen, schwächeren Linien aus dem prismatischen Spektrum mit einer geeigneten Interpolationsformel berechnet. Die dabei erzielte Genauigkeit ist wesentlich größer, als wenn *nur* Messungen mit Gitter angestellt worden wären.

Die auf den Spektrogrammen sichtbaren Linien erstreckten sich, wie bereits früher mitgeteilt, über das Intervall 589—1600 $\mu\mu$. Die Länge dieses Spektralbezirks beträgt auf den Platten etwa 50 mm.

Der Verlauf der Dispersion ist so, daß 0,01 mm Länge auf der photographischen Platte an den Stellen

770	900	1100	1300	1400 $\mu\mu$
0,1	0,2	0,4	0,45	0,5 $\mu\mu$

entspricht.

Die Messungsfehler belaufen sich unter Berücksichtigung der Dispersion an den Stellen

	770	900	1100	1300	1400 $\mu\mu$
auf	0,1	0,2	0,4	0,45	0,5 $\mu\mu$
für scharfe Linien, auf	0,15	0,3	0,6	0,63	0,75 $\mu\mu$

für unscharfe Linien.

Zur Anwendung von Interpolationsformeln ist in dem in Betracht kommenden Intervalle die möglichst genaue Kenntnis der Wellenlängen von mindestens ebensoviel Linien erforderlich, als die Formel

Konstanten besitzt; gewöhnlich sind dies 3—4. In den Spektrogrammen waren die Wellenlängen der meisten Linien von 589—920 $\mu\mu$ bekannt. Sie sind zum größten Teil nur von H. Lehmann[1]) auf photographischem Wege mit Gitter bestimmt worden. Nach diesen Messungen ergab sich die Identifizierung der Linien leicht durch Beachtung der Intensitätsverhältnisse.

Weiter konnte als Normale zur Berechnung der Konstanten der Interpolationsformel die Natriumdoppellinie

$$\lambda = 1138{,}1\ \mu\mu, \quad \lambda = 1140{,}3\ \mu\mu,$$

Mittelwert 1139,2 $\mu\mu$ dienen. Dieser Wert wird zwar nur von Lewis[2]) nach seinen Messungen im Energiespektrum angegeben, kann aber wohl schon als recht genau gelten, was man aus der sehr guten Übereinstimmung von Lewis' und H. Lehmanns Messungen der Linien $\lambda = 819\ \mu\mu$ (Natrium)[3]) und des Kalziumtriplets[4]) bei 860 $\mu\mu$ schließen muß.

Für das äußerste Ultrarot war in allen Fällen die Rubidiumlinie $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$, weil am genauesten absolut gemessen, zu benutzen.

Da mithin eine genügende Anzahl von Standardlinien zur Verfügung stand, konnten die Wellenlängen aller unbekannten Linien in dem Intervalle 600—1344 $\mu\mu$ nach einer geeigneten Interpolationsformel berechnet werden. Die Wellenlängen der Linien in dem Gebiete 1344—1600 $\mu\mu$ mußten dann allerdings extrapoliert werden.

Von den hier anwendbaren Formeln ist die einfachste und dabei zuverlässigste die von J. Hartmann[5]) gefundene Interpolationsformel

$$\lambda = A + \frac{B}{D - C}.$$

Darin bedeuten A, B, C Konstanten, λ die Wellenlänge, D die zugehörige Ablesung in Winkel- oder Längenmaß für eine Linie.

Die Formel erwies sich indes bei dem etwa 1000 $\mu\mu$ umfassenden Wellenlängenintervalle als unbrauchbar (s. Dissertation, p. 36), ebenso die erweiterte Formel

$$\lambda = A + \frac{B}{(D - C)^{1/a}}.$$

1) H. Lehmann, Drud. Ann. IV/5. 633. 1901.

2) E. P. Lewis, l. c. 12.

3) H. Lehmann, l. c. (Alkalien) 648.

4) l. c. (Erdalkalien) 644.

5) J. Hartmann, Über eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spektrum. Publikat. des astrophys. Observatoriums zu Potsdam Nr. 42, Anhang zum XII. Bande. 21. 1898; auch: Astrophys. Journ. 8. 218. 1898.

Nach ergebnislosen Versuchen mit mehreren anderen Interpolationsformeln fand ich schließlich, daß die Formel

$$\lambda = A - K D^2 + \frac{B}{D - C},$$

die also vier Konstanten *A, K, B, C* enthält, die Beobachtungen in dem Intervall 600—1600 $\mu\mu$ weit besser wiedergibt, als alle früher behandelten Formeln.

Da es nun darauf ankam, vor allem die Linien des Intervalls 1000—1344 $\mu\mu$ mit möglichster Genauigkeit zu erhalten, und erfahrungsgemäß die Fehler der interpolierten Linien um so kleiner werden, je näher sie den zur Konstantenbestimmung benutzten Normallinien liegen, so wurden zu den definitiven Berechnungen als Normalen im Ultrarot immer die Linien $\lambda = 1139{,}2\ \mu\mu$ und $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$ genommen, die auf den Platten einen relativ geringen Abstand besitzen.

In der folgenden Tabelle ist die Platte Nr. 203 unter Benutzung der Interpolationsformel

$$\lambda = 164{,}83 - 0{,}040619\, D^2 + \frac{(4{,}50235)}{95{,}688 - D}$$

durchgerechnet. Zu dieser Aufnahme waren die Bogenkohlen mit einer Mischung der Chloride aller Alkalien, ausgenommen Lithium, gefüllt, wobei die Gewichtsmengen der Salze so gewählt waren, daß sie ungefähr im Verhältnis der Atomgewichte standen. Die Mischung der Salze wurde zu dem Zwecke angewendet, die zu messenden ultraroten Linien der Alkalien möglichst alle auf einer Platte zu erhalten.

In der Tabelle Nr. 4 (s. S. 148) findet man unter *D* die Ablesung jeder Linie, unter λ die berechnete Wellenlänge in $\mu\mu$, unter Δ deren Fehler im Sinne (Beobachtung-Rechnung).

2. Fehlerbestimmung.

Die mittlere Abweichung von der Beobachtung berechnet sich für die Platte Nr. 203 zu

$$\Delta\lambda = \pm\, 0{,}35\ \mu\mu.$$

Ungefähr derselbe Betrag ergibt sich für alle anderen Platten, die der Messung und Berechnung unterworfen wurden. Die Angabe gilt für alle Linien, also auch für die neugefundenen, in dem Intervall 600—920 $\mu\mu$.

Für die Linien von 920—1344 $\mu\mu$ werden die Fehler etwa von derselben Größe sein. Das kann man direkt aus der Tabelle 4 entnehmen, wenn man den Umfang der. Wellenlängenintervalle beachtet. Nach den Angaben über die Messungsgenauigkeit auf Seite 145 bewegen sich somit die Fehler für die Linien in dem Gebiete 920—1344 $\mu\mu$ innerhalb der Fehlergrenzen der Messung; sie können daher bei der definitiven Fehlerbestimmung außer Betracht gelassen werden.

Tabelle Nr. 4.
Platte Nr. 203.

D	λ	Δ	D	λ	Δ
40,00	670,8	0	59,27	895,2	− 0,2
40,23	672,4	0	60,41	917,8	− 0,7
42,73	691,0	+ 0,1	60,60	921,8	− 0,6
43,08	693,8	+ 0,1	64,07	1003,6	—
43,50	697,2	+ 0,2	64,44	1013,7	—
46,96	727,7	− 0,2	68,38	1139,2	0
48,26	740,6	+ 0	69,13	1167,9	—
50,20	761,4	+ 0,3	69,34	1176,2	—
50,59	765,9	+ 0,6	70,87	1241,9	—
50,90	769,5	+ 0,4	71,07	1251,2	—
51,43	775,8	− 0,5	72,50	1322,5	+ 0,4
51,78	780,1	+ 0,5	72,90	1344,2	0
52,95	794,9	+ 0,1	73,17	1359,4	+ 0,4
53,46	801,7	+ 0,3	73,30	1366,7	+ 0,1
53,95	808,4	− 0,2	75,08	1478,7	—
54,70	819,0	0	75,78	1528,7	—
56,87	852,5	+ 0,3	75,97	1542,9	—
58,27	876,6	+ 0			

Die Genauigkeit der interpolierten Linien hängt ab von der Genauigkeit der Standardlinien $\lambda = 1139{,}2\ \mu\mu$ und $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$, und zwar derart, daß die eigentlichen Messungsfehler nur sehr wenig Einfluß auf den Gesamtfehler haben. Dieser läßt sich wegen der verschieden genauen Bestimmung der beiden Linien $\lambda = 1139{,}2\ \mu\mu$ und $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$ nicht in genauen Zahlen angeben. Man wird aber im allgemeinen sagen können, daß sich der Gesamtfehler einer Linie in dem Intervall 920—1344 $\mu\mu$ um den Betrag von $\pm 1\ \mu\mu$ herum bewegt. Bei kürzeren Wellenlängen ist er kleiner, bei längeren etwas größer als 1 $\mu\mu$.

Über die Fehler der im äußersten Ultrarot liegenden, extrapolierten Linien läßt sich naturgemäß keine sichere Angabe machen. Die Fehler werden um so größer sein, je weiter die Extrapolation ist.

Da aber das extrapolierte Gebiet nur etwa 3 mm umfaßt,

während der ganze, in Betracht gezogene Spektralbezirk 50 mm lang ist, so können die Fehler nicht viel beträchtlicher sein als für die Linie $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$.

Die Fehler der Messungen von Becquerel und von Snow sind nach den im folgenden Abschnitt angegebenen Resultaten mehr als 10 mal so groß.

3. Die Resultate.

Die in den Tabellen eingetragenen Zahlen für die Wellenlängen sind sämtlich (Mittelwerte in derselben Weise berechnet wie die Mittelwerte $\lambda = 1241{,}5\ \mu\mu$, $\lambda = 1250{,}7\ \mu\mu$, $\lambda = 1322{,}3\ \mu\mu$ Tabelle 9 der Diss.).

Die meisten Linien habe ich auf mindestens vier Aufnahmen gemessen, um gute Mittelwerte zu erhalten.

Zum Vergleich werden überall frühere Messungen, soweit solche überhaupt vorliegen, mit angeführt. In Betracht kommen hauptsächlich nur die mehrfach erwähnten Messungen von H. Becquerel und von Snow.

a) Kohle.

Der Zweck der Untersuchung des Kohlenspektrums war, festzustellen, welche Verunreinigungen die Kohlen nach der Entfernung des Dochtes noch enthielten. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, wozu Kranzplatten verwendet wurden.

Die beiden Aufnahmen habe ich bei 6 bzw. 8 Minuten Expositionszeit und weitem Spalt gemacht, um eventuell auch sehr schwache Linien festzustellen. Auf den Platten zeigte sich indes nicht eine Spur von Linien. Selbst von den fast immer im Kohlespektrum enthaltenen K_α-Linien 766 $\mu\mu$ und 770 $\mu\mu$ und der D-Linie 589 $\mu\mu$ war keine Andeutung bemerkbar.

Dagegen erhielt ich sechs Serien von Banden. Diese konnten aber wegen zu großer Unschärfe infolge der nötigen, beträchtlichen Spaltweite nicht genauer gemessen werden. Die ungefähren Werte der Wellenlängen der Köpfe der sechs Bandenserien sind in folgender Tabelle enthalten. Darunter stehen die von Snow gefundenen Werte.

Tabelle Nr. 5.
Köpfe der Kohlebanden.

λ beobachtet .	640	700	790	920	1090	1400
Snow	—	700	785	900	1075	1370

Die Banden wurden sehr geschwächt, wenn die Kohlen mit einem Salzdochte versehen wurden und im Bogen sich dichte

Metalldämpfe entwickelten. So kommt es, daß auf den Aufnahmen der Alkalien kaum bemerkbare Andeutungen davon vorhanden sind.

b) Lithium.

Im Lithiumspektrum waren nach den bekannten Serienformeln keine neuen Linien im Ultrarot zu erwarten.

Ich fand jedoch zwei Linien, deren Wellenlängen zu

$$\lambda = 1223{,}5\ \mu\mu,$$
$$\lambda = 1281{,}0\ \mu\mu$$

bestimmt wurden. Die beiden Linien sind ziemlich breit, schwach und unscharf.

c) Natrium.

Es wurden zwei Linien im Ultrarot auf den Platten erhalten.

Die erste, scharfe Linie ist die bereits von Lewis gemessene Doppellinie $\lambda = 1139{,}2\ \mu\mu$ (Mittelwert aus $\lambda = 1138{,}1\ \mu\mu$ und $\lambda = 1140{,}3\ \mu\mu$) die als Standardlinie zu den relativen Messungen benutzt wurde. Dieselbe Linie ist schon vor Lewis von H. Becquerel auf phosphorographischem Wege, von Snow mit dem Bolometer gemessen worden. Beide haben wie ich die Linie infolge zu geringer Dispersion nur einfach beobachtet.

Ersterer fand $\lambda = 1142\ \mu\mu$, letzterer maß $\lambda = 1132\ \mu\mu$.

Die zweite Linie ist sehr schwach und unscharf, so daß die genaue Messung sehr erschwert ist. Die Linie hat die Wellenlänge

$$\lambda = 1268{,}0\ \mu\mu.$$

Sie erscheint nur auf Natriumaufnahmen und da auch nur bei langer Exposition.

Snow hat eine Linie von sehr geringer Intensität bei 1245 $\mu\mu$ gefunden, die man bei Berücksichtigung der großen Ungenauigkeit aller Messungen von Snow als mit der hier beobachteten identisch betrachten darf.

d) Kalium.

Tabelle Nr. 6.

λ beobachtet	I	Becquerel	Snow	Bemerkungen
850,0	4u	—	—	
890,8	4ub	—	885	
959,0	4ub	—	950	
1101,2	3u	1098	1086	
1167,8	4s	} 1162	1155	enges Paar
1176,2	4s			
1241,5	4s	} 1233	1220	enges Paar
1250,7	4s			
1528,2	4s	—	1500(?)	extrapoliert

Die erste Linie in der nebenstehenden Tabelle Nr. 6 ist sehr schwach und unscharf. Sie gehört ihrem Aussehen nach zusammen mit den beiden folgenden Linien, die zwar etwas stärker, aber ebenfalls unscharf und breit sind. Alle drei Linien sind nur bei großer Stromstärke und langer Exposition auf den Platten zu erhalten. Sie erscheinen nur bei Kalium; auf den Mischungsaufnahmen sind sie wahrscheinlich infolge ihrer geringen Intensität nicht zu sehen.

Ziemlich unscharf ist auch die Linie $\lambda = 1101,2\,\mu\mu$, für die Snow eine mittlere Intensität angibt. Sie liegt an der Stelle des Minimums der Phosphoreszenzauslöschung des Zinksulfids,[1]) infolgedessen habe ich sie nur mit Kranzplatten bei langer Exposition erhalten können.

Die beiden engen Paare bei 1167 und 1241 sind nur bei kleiner Spaltbreite deutlich getrennt. Alle vier Linien sind immer scharf, das erste Doublet erscheint etwas schwerer als das zweite.

Becquerel und Snow haben beide Paare infolge zu geringer Dispersion nicht getrennt beobachtet.

Mit den eben besprochenen vier Linien erscheint immer zusammen auf den Platten die Linie $\lambda = 1528,2\,\mu\mu$. Sie ist scharf aber etwas schwächer als jene.

Wahrscheinlich hat Snow dieselbe Linie beobachtet, obwohl seine Angabe über die Wellenlänge erheblich von der meinigen abweicht. Dies gilt, wie die Tabelle zeigt, auch für alle anderen Linien, und zwar gibt Snow überall *kleinere* Werte für die Wellenlängen als ich. Mit den Beobachtungen Becquerels stimmen meine Messungen etwas besser überein.

e) Rubidium.

Tabelle Nr. 7.

λ beobachtet	I	Snow	Bemerkungen
827,1	4u	—	
887,2	3ub	—	
1006,9	3bu	997	
1322,3	3s		1322,9 absolute Messungen
1344,2	2s	1318	1344,2
1366,6	3s		1366,8
1483,0	3u	1475	extrapoliert
1541,0	3u	1520	

Die ersten beiden Linien in der Tabelle sind erheblich stärker als die in dieser Spektralgegend neu gemessenen Kaliumlinien. Die Linie $\lambda = 827,1\,\mu\mu$ ist etwas schwächer als $\lambda = 887,2\,\mu\mu$.

1) Vgl. A. Dahms, l. c. 449.

Beide Linien sind immer im Rubidiumspektrum vorhanden, während sie auf den Mischungsaufnahmen nicht zu sehen sind. H. Lehmann[1]) hat noch eine Linie $\lambda = 851{,}4\,\mu\mu$ gefunden, und zwar im Gitterspektrum, also bei großer Dispersion. Bei der hier angewendeten kleinen Dispersion kann diese Linie nicht getrennt sein von der intensiven Cäsiumlinie $\lambda = 852{,}7\,\mu\mu$, die stets im Rubidiumspektrum mit auftritt. Deshalb habe ich die Linie nicht bemerkt.

Die Linie $\lambda = 1006{,}9\,\mu\mu$ ist nur auf Rubidiumaufnahmen deutlich; auf diesen erscheint sie ziemlich leicht.

Die intensivste und schärfste Linie des ganzen ultraroten Rubidiumspektrums ist die Linie $\lambda = 1344{,}2\,\mu\mu$, was ich bereits an früherer Stelle hervorgehoben habe. Sie erscheint schon deutlich, wenn von den Linien $\lambda = 1322{,}3\,\mu\mu$, $\lambda = 1366{,}6\,\mu\mu$ nur Andeutungen vorhanden sind. Sie war deshalb auch am genauesten absolut meßbar, und auf der Messung dieser Linie beruhen fast alle anderen Messungen. Sie tritt bei keinem anderen untersuchten Element auf. Snow gibt für die drei stärksten Linien im Ultrarot, wie die Tabelle zeigt, einen einzigen Wert.

Die zwei letzten Linien in der Tabelle sind nur bei genügend langer Exposition zu erhalten, weil in diesem Spektralgebiete die Phosphoreszenz-Auslöschung bereits stark abnimmt und wohl auch die Absorption des Glases schon mitwirkt.

Auf meinen Platten sind noch zwei schwache Linien

$$\lambda = 1227\,\mu\mu, \quad \lambda = 1291\,\mu\mu$$

zu sehen, die wahrscheinlich nicht zu Rubidium gehören.

Weitere nur sehr schwache Andeutungen von Linien finden sich auf einigen Platten bei 1388, 1496, 1530, 1600.

Der Ursprung dieser Linien war nicht zu ermitteln.

f) Cäsium.

Die Linien $\lambda = 635{,}8\,\mu\mu$ und $\lambda = 658{,}9\,\mu\mu$ erhielt ich nur auf den Cäsiumaufnahmen. Sie sind beide scharf, aber ziemlich schwach.

Lecoq[2]) hat zwei Linien $\lambda = 636{,}1\,\mu\mu$, $\lambda = 660{,}2\,\mu\mu$ beobachtet, die wohl mit den oben angegebenen identisch sind.

1) H. Lehmann, l. c. (Alkalien) 651.

2) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **69**. 657. 1869.

Tabelle Nr. 8.

λ beobachtet	*I*	Snow	Bemerkungen
635,8	3 s	—	
658,9	3 s	—	
662,0	4 ub	—	
683,1	3 ub	—	Paar
687,6	3 ub	—	
723,3	2 ub	—	Paar
728,3	2 ub	—	
1002,8	4 s	995	Paar
1012,7	4 s		
1359,7	4 s	1323	1359,0 absolute Messung extrapoliert
1377,1	4 s		
1476,6	4 s	1450	

Kayser und Runge führen die Linien nicht in ihren Tabellen, da sie dieselben für fremde Linien halten. Die Linie $\lambda = 662{,}0\ \mu\mu$ ist sehr unscharf und schwach.

Die beiden nächsten Paare in der Tabelle treten ebenfalls nur auf Cäsiumplatten auf, Mischungsaufnahmen zeigen keine Spur davon. Die Linien sind ziemlich unscharf, vor allem das erste Paar. Bei langer Exposition fließen beide Paare in je eine breite Linie zusammen.

Von den vier Linien war bisher nur die eine, $\lambda = 723{,}3\ \mu\mu$, von H. Lehmann beobachtet. Man könnte vermuten, daß die Linie $\lambda = 728{,}3\ \mu\mu$ mit der Rubidiumlinie $\lambda = 727{,}7\ \mu\mu$ identisch sei. Das ist indes nicht möglich. Denn die Linie $\lambda = 728{,}3\ \mu\mu$ ist breit und unscharf, während die Rubidiumlinie stets scharf ist und immer mit der gleiche Intensität besitzenden Linie $\lambda = 740{,}6\ \mu\mu$ auftritt. Von dieser Linie ist aber auf den Cäsiumaufnahmen auch bei langer Exposition nicht einmal eine Andeutung vorhanden.

Die übrigen Linien sind durchweg sehr scharf, auch die äußerste $\lambda = 1476{,}6\ \mu\mu$, im Gegensatz zu der naheliegenden Rubidiumlinie $\lambda = 1483\ \mu\mu$.

Als sehr schwache Linien erscheinen bei langer Exposition auf den Platten die beiden Kaliumdoublets bei 1170 und 1240; ferner sind in dem Spektralgebiete bis 900 $\mu\mu$ die Hauptlinien der anderen Alkalien vorhanden, weil eben das Cäsiumchlorid bis jetzt nicht spektralanalytisch rein darzustellen ist.

Die in der Tabelle angeführten Werte Snows sind durchweg gegenüber den meinigen zu klein, was schon bei Kalium und Rubidium festzustellen war.

Die engen Paare bei 1000 und 1360 sind bei ihm wieder infolge zu geringer Dispersion nicht getrennt.

Snow hat für Cäsium noch weitere schwache Linien gemessen, und zwar sind es Linien von ungefähr derselben Wellenlänge, wie er sie schon bei den anderen Alkalien gefunden hat, sie sind also offenbar mit diesen identisch.

VI. Theoretischer Teil.

1. Allgemeines.

Der Zweck der folgenden Ausführungen ist zunächst der, die neu gefundenen Linien in die bekannten Serien, die bisher für die Alkalien aufgestellt worden sind, einzuordnen. Ferner handelt es sich darum, für diejenigen Linien, die von diesen Serien nicht aufgenommen werden, neue Gesetzmäßigkeiten aufzusuchen, eventuell neue Serien zu konstruieren.

Serienformeln, nach denen sich Linien irgendeines Alkali zusammenfassen und Linien in noch nicht untersuchten Spektralgebieten vorausberechnen lassen, sind zuerst gleichzeitig von Kayser und Runge[1]) sowie von Rydberg[2]) aufgestellt worden. Die beiden erstgenannten Forscher benutzen zur Darstellung der Serien den Ausdruck

$$10^8 \lambda^{-1} = A - B n^{-2} - C n^{-4},$$

worin A, B, C Konstanten, $n = 3, 4, 5$ usw. die Ordnungszahlen der Linien, λ die Wellenlängen in Luft bedeuten.

Die Gleichungen von Rydberg haben die Form

$$10^8 \lambda^{-1} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2}.$$

Darin durchläuft m die Reihe der positiven ganzen Zahlen, A und B sind Konstanten, ebenso μ, das durch passende Wahl des Anfangswertes von m zwischen 0 und 1 gelegt wird.

Beide Formeln schließen sich im allgemeinen für hohe Ordnungszahlen m gleich gut an die Beobachtungen an. Wenn man jedoch zu niederen Ordnungszahlen, die Linien im Rot oder Ultrarot entsprechen, übergeht, so stimmen die berechneten Werte nur mangel-

1) H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 3. Abschnitt. Über die Linienspektren der Alkalien. Abhandl. der Berl. Akad. 1890. Auch: Wied. Ann. **41**. 302. 1890.

2) J. R. Rydberg, Über den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe. Zeitschr. physik. Chem. **5**. 227. 1890.

haft mit der Beobachtung überein. Genauer sind die neuen, von Ritz[1]) gegebenen Formeln, besonders im roten Teil des Spektrums, was für die vorliegende Arbeit von hervorragender Wichtigkeit ist. Für die Alkalien hat Ritz die Hauptserien und die zweiten Nebenserien berechnet, für Kalium auch die erste Nebenserie.

Hier kommen nur die Nebenserien in Betracht, weil die Linien der Hauptserien im Rot und Ultrarot schon vollständig beobachtet sind.

Die erste Nebenserie eines Elementes wird nach Ritz dargestellt durch den Ausdruck:

$$\nu = A - \frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 3, 4, 5$ usw.

Es bezeichnet darin:

$\nu = 10^8 \lambda^{-1}$ die Schwingungszahl oder Wellenzahl auf 1 cm Lichtweg im Vakuum[2]), wobei die Wellenlänge in Ångström-Einheiten anzugeben ist.

m die Ordnungszahl, Nummer einer Serienlinie.

A die Grenze der Serie, die Schwingungszahl der Wellenlänge mit unendlich hoher Ordnungszahl.

$N = 109675{,}0$ die universelle Serienkonstante.

c und d Konstanten der Serie.

Die Gleichung der zweiten Nebenserie lautet:

$$\pm \nu = A - \frac{N}{\left(m + a' + \frac{b'}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 1{,}5,\ 2{,}5,\ 3{,}5$ usw. (a' und b' Konstanten), also ganz ähnlich wie für die erste Nebenserie, da beide Nebenserien nach der Annahme von Rydberg[3]) an derselben Stelle des Spektrums auslaufen.

Für Kalium, Rubidium und Cäsium sind in den ersten Nebenserien die Linienpaare für $m = 3$, in den zweiten Nebenserien die Linienpaare für $m = 2{,}5$ bisher noch nicht sicher nachgewiesen. Diese Linien sind im folgenden für jedes Element berechnet. In den Tabellen wird gezeigt, wie weit sich die berechneten Werte mit den Beobachtungen decken. Dabei bezeichnet m die Ordnungszahl, die Spalten F enthalten die Fehler im Sinne (Beobachtung-Rechnung),

---

1) W. Ritz, Zur Theorie der Serienspektra. Drud. Ann. IV/12. 264. 1903.

2) Tabellen zur Reduktion der Wellenlängen aufs Vakuum: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 514.

3) Vgl. W. Ritz, l. c. 291.

SZ bedeutet die Schwingungszahlen der beobachteten Wellenlängen, SD die Schwingungsdifferenzen der Paare. Unter R sind die relativen Fehler der Komponenten der Paare eingetragen. Sie geben an, um wieviel $\mu\mu$ die zweiten Komponenten korrigiert werden müssen, damit die Schwingungsdifferenzen der Paare den mittleren Schwingungsdifferenzen aller Paare in den Serien gleich werden.

2. Die ersten und zweiten Nebenserien von Kalium, Rubidium und Cäsium.

a) Kalium.

Die Gleichung der ersten Nebenserie ist nach Ritz:

$$\nu = \begin{Bmatrix} 22024,3 \\ 21968,3 \end{Bmatrix} - \frac{109675,0}{\left(m - 0,2828 + \frac{1,26}{m^2}\right)^2},$$

$m = 3, 4, 5$ usw.

Die Konstanten hat Ritz[1]) aus den Linien $m = 5$ und $m = 6$ ermittelt, weil das Paar $m = 4$ nicht beobachtet ist. Für $m = 3$ erhält man:

Tabelle Nr. 9.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	SZ	SD	R
3	1164,3[2])	1167,8	+ 3,5	8563,1	61	0,7
3	1172,1	1176,2	+ 4,1	8502,0		

Für die zweite Nebenserie berechnet Ritz den Ausdruck:

$$\pm \nu = \begin{Bmatrix} 22024,3 \\ 21968,3 \end{Bmatrix} - \frac{109675,0}{\left(m + 0,31789 - \frac{0,1076}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 1,5,\ 2,5,\ 3,5$ usw.

Dies gibt:

Tabelle Nr. 10.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	SZ	SD	R
2,5	1243,0	1241,5	− 1,5	8054,8	59,3	0,5
2,5	1252,1	1250,7	− 1,4	7995,5		

1) W. Ritz, l. c. 292.

2) Die berechneten Werte beziehen sich aufs Vakuum. Die Reduktion auf Luft könnte nach der Tabelle von H. Kayser (l. c.) geschehen, Danach würden die berechneten Wellenlängen bei 1200 $\mu\mu$ um etwa 0,3 $\mu\mu$ zu verkleinern sein. Diese Korrektion liegt aber innerhalb der Grenzen der Übereinstimmung, ist also zu vernachlässigen.

Die Schwingungsdifferenzen der bekannten Linienpaare beider Nebenserien betragen im Mittel 56, die der neugefundenen Paare 61,1 bzw. 59,3. Bei Berücksichtigung der auf Seite 148 angegebenen Fehlergrenzen sind sie identisch.

Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Linien wirklich die bisher noch fehlenden Glieder $m = 3$, bzw. $m = 2,5$ darstellen. Denn nach Kayser ist die konstante Schwingungsdifferenz viel entscheidender als die absolute Wellenlänge.

Die beträchtlichen Fehler, besonders in der ersten Nebenserie, haben ihren Grund in der Ungenauigkeit der Grenzen und der weiten Extrapolation der Formel. Bei Rubidium werde ich näher auf diese Punkte eingehen.

Aus den Formeln von Kayser und Runge berechnen sich für beide Nebenserien für $n = 3$ die Werte

$$\lambda = 1256{,}9\ \mu\mu, \quad \lambda = 1265{,}4\ \mu\mu$$

bzw

$$\lambda = 1244{,}4\ \mu\mu, \quad \lambda = 1252{,}5\ \mu\mu.$$

Die Übereinstimmung in der ersten Nebenserie ist also sehr schlecht.

Von den Serien werden nicht aufgenommen die Linien

850, 890,8, 959,0, 1101,2, 1528,2 $\mu\mu$.

b) Rubidium.

Die Linien der ersten Nebenserie erhält man nach der Formel:

$$v = \begin{Bmatrix} 20877{,}3 \\ 21115{,}3 \end{Bmatrix} - \frac{109675{,}0}{\left(m - 0{,}35944 + \frac{1{,}0110}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 3, 4, 5$ usw.

Die Konstanten habe ich aus den Linien

$$m = 5, \quad \lambda = 629{,}87\ \mu\mu,$$
$$m = 6, \quad \lambda = 572{,}41\ „$$

(nach Kayser und Runges Messungen) bestimmt, weil das Paar $m = 4$ zu unsicher gemessen ist und die Schwingungsdifferenz schlecht mit derjenigen der übrigen Paare übereinstimmt.[1])

Tabelle Nr. 11.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	SZ	SD	R
3	1505,3	1483,0	— 22,3	6743,1	253,8	3,7
3	1561,2	1541,0	— 20,3	6489,3		

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 528.

Die zweite Nebenserie lautet bei Ritz:

$$\pm \nu = \begin{Bmatrix} 20877,3 \\ 21115,3 \end{Bmatrix} - \frac{109675,0}{\left(m + 0,36669 - \frac{0,1401}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 1,5,\ 2,5,\ 3,5$ usw.

Tabelle Nr. 12.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	SZ	SD	R
2,5	1322,8	1322,3	− 0,5	7562,6	245,2	1,4
2,5	1365,7	1366,6	+ 0,9	7317,4		

Auch hier stimmen die in den beiden Tabellen angegebenen Schwingungsdifferenzen mit denjenigen der bekannten Linien, die im Mittel 238 betragen, innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß kein Grund ist zu bezweifeln, daß die neu gemessenen Linien den gesuchten Paaren $m = 3$ bzw. $m = 2,5$ entsprechen.

Allerdings werden wieder in der ersten Nebenserie die Abweichungen größer als die möglichen Messungsfehler, die wegen des geringen relativen Fehlers der Linien trotz der Extrapolation nicht beträchtlich sein können.

Man hat nun zu bedenken, daß ähnlich wie bei Kalium die Grenzen der Nebenserien ungenau sind,[1]) weil die Grundlinien der Hauptserie, aus der die Grenzen der Nebenserien entnommen werden, mit einem größeren Messungsfehler behaftet sind. Wie die Rechnung ergab, hat ein kleiner Fehler der Grenzen keinen großen Einfluß auf die Werte $m = 2,5$ der zweiten Nebenserie, da diese interpoliert werden, wohl aber bewirkt er große Fehler der extrapolierten Werte der ersten Nebenserie. Dies läßt sich leicht zeigen:

Die Grundlinien der Hauptserie sind $\lambda = 780,598\ \mu\mu$ und $\lambda = 795,046\ \mu\mu$. Aus der ersten Linie und der konstanten Schwingungsdifferenz 238 berechnet man mit Ritz[1]) die Grenzen der Nebenserien zu 20877,3 und 21115,3 und erhält für $m = 3$ der ersten Nebenserie die in der Tabelle Nr. 11 angegebenen Werte $\lambda = 1505,3\ \mu\mu$ und $\lambda = 1561,2\ \mu\mu$. Unter Benutzung der anderen Komponente $\lambda = 795,046\ \mu\mu$ ergeben sich aber auf gleiche Weise die Grenzen

20872,4 bzw. 21110,4.

1) Vgl. W. Ritz, l. c. 296.

Damit findet man sodann für die erste Nebenserie die Gleichung

$$10^8 \lambda^{-1} = \begin{Bmatrix} 20872{,}4 \\ 21110{,}4 \end{Bmatrix} - \frac{109675}{\left(m - 0{,}35129 + \frac{0{,}865636}{m^2}\right)^2}$$

und für $m = 3$ die Werte

$$\lambda = 1525{,}8\ \mu\mu, \quad \lambda = 1583{,}3\ \mu\mu.$$

Außerdem ist in der ersten Nebenserie die Extrapolation der Formel von $m = 5$ auf $m = 3$ sehr weit und liefert ungenaue Werte, weil nach der Theorie von Ritz bei steigendem Atomgewichte sich dadurch Fehler der Formel geltend machen, daß für niedere Ordnungszahlen m im Nenner des Bruches

$$\frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2}\right)^2}$$

Glieder fehlen.

Dieser wäre zu schreiben:

$$\frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2} + \frac{e}{m^4} + \ldots\right)^2}.$$

Ich glaube daher den Schluß ziehen zu dürfen, daß die schlechte Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den ersten Nebenserien zum Teil auf die Ungenauigkeit der Serienformel zurückzuführen ist.

Kayser und Runge erhalten durch Extrapolation auf $m = 3$ aus der von ihnen für die erste Nebenserie aufgestellten Formel:

$$\lambda = 1649{,}6\ \mu\mu \text{ und } \lambda = 1720{,}7\ \mu\mu.$$

Die von H. Lehmann gefundene Gleichung der zweiten Nebenserie (in Kayser-Rungescher Form) liefert für $m = 3$ die Werte

$$\lambda = 1320{,}0\ \mu\mu, \quad \lambda = 1363{,}0\ \mu\mu.$$

Man sieht, daß die Kayser-Rungeschen Formeln für die erste Nebenserie hier wie bei Kalium unbrauchbar sind, während die aus den zweiten Nebenserien berechneten Werte ziemlich gut mit der Beobachtung übereinstimmen. Ähnliches scheint für die Ritzschen Gleichungen zu gelten: In den ersten Nebenserien ergibt sich für die Linien $m = 3$ ein unbefriedigender Anschluß an die Beobachtung, und zwar um so mehr, je größer das Atomgewicht des betreffenden Elements ist.

Die Linien 827, 890, 1007, 1344 $\mu\mu$ lassen sich in beide Nebenserien nicht einordnen.

c) Cäsium.

Aus den Linien $m = 5$ und $m = 6$

$$\lambda = 697{,}39\,\mu\mu, \quad \lambda = 621{,}34\,\mu\mu$$

nach Kayser- und Rungescher Messung findet man für die erste Nebenserie die Gleichung:

$$\nu = \begin{Bmatrix} 19674{,}3 \\ 20225{,}5 \end{Bmatrix} - \frac{109675{,}0}{\left(m - 0{,}47059 + \frac{0{,}073636}{m^2}\right)^2}$$

$$m = 3, \quad 4, \quad 5 \text{ usw.}$$

woraus für $m = 3$ die Werte

$$\lambda = 3131{,}4\,\mu\mu, \quad \lambda = 3784{,}6\,\mu\mu$$

folgen.

Die Linien wurden nicht beobachtet, da sie außerhalb meines Messungsbereichs fallen. Die berechneten Werte sind aus vorhin erwähnten Gründen sehr unsicher.

Die zweite Nebenserie des Cäsiums ist von Ritz gefunden worden. Da aber Ritz die Konstanten a' und b' nicht genau bestimmt hat,[1]) so habe ich die Formel neu berechnet unter Benutzung der Linien

$$m = 1{,}5, \quad \lambda = 852{,}772\,\mu\mu$$

(nach H. Lehmann) und der von mir neu gemessenen Linie

$$m = 4{,}5, \quad \lambda = 658{,}87\,\mu\mu.$$

Es fand sich

$$\pm\nu = \begin{Bmatrix} 19674{,}3 \\ 20225{,}5 \end{Bmatrix} - \frac{109675}{\left(m + 0{,}44473 - \frac{0{,}17048}{m^2}\right)^2}$$

für $m = 1{,}5, \; 2{,}5, \; 3{,}5$ usw.,
während Ritz

$$a' = 0{,}444\ldots$$
$$b' = -0{,}169\ldots$$

erhalten hatte.

Tabelle Nr. 13.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	SZ	SD	R
2,5	1362,4	1359,7	− 2,7	7354,6	582,3	6,7
2,5	1473,0	1476,6	+ 3,6	6772,2		
4,5	zur Konst.	635,78	0	15728,7	551,2	0
4,5	Best. benutzt	658,87	0	15177,5		

1) Vgl. W. Ritz, l. c. 298.

Die Schwingungsdifferenz des Paares $m = 2{,}5$ sollte der des Paares $m = 4{,}5$ gleich sein.

Die Abweichungen erklären sich zum Teil aus der Ungenauigkeit der Grenzen, zum Teil daraus, daß die beobachteten Werte beide durch Extrapolation erhalten sind.

Es bleibt noch eine größere Anzahl von Linien im Cäsiumspektrum übrig, die in keine der beiden Nebenserien passen.

3. Die neuen Serien.

a) Allgemeines.

Nach dem Vorhergehenden waren bei jedem Element eine gewisse Anzahl der neu beobachteten Linien nicht in die bekannten Serien einzufügen. Zu der Vermutung, daß hier Linien von neuen Serien vorliegen könnten, führte folgende Beobachtung:

Die sechs neu gemessenen Cäsiumlinien

$$\lambda = 683{,}1\ \mu\mu, \quad \lambda = 723{,}3\ \mu\mu, \quad \lambda = 1002{,}8\ \mu\mu,$$
$$\lambda = 687{,}6\ \mu\mu, \quad \lambda = 728{,}3\ \mu\mu, \quad \lambda = 1012{,}7\ \mu\mu$$

bilden drei Paare, für deren Schwingungsdifferenzen ich die Werte

$$96, \quad 93{,}4, \quad 97{,}5$$

fand, die innerhalb der Fehlergrenzen der Messung als konstant zu betrachten sind. Nun ist im ultraroten Cäsiumspektrum noch ein Linienpaar

$$\lambda = 801{,}91\ \mu\mu, \quad \lambda = 808{,}20\ \mu\mu$$

(nach der Messung von H. Lehmann) vorhanden, das ebenfalls in keine der bestehenden Serien hineinpaßt, dessen Schwingungsdifferenz aber 96,3 beträgt, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den obigen Werten. Wenn man dieses Paar hinzunimmt, so fällt bei Betrachtung der Spektrogramme sofort die gesetzmäßige Aufeinanderfolge der vier Paare in die Augen. Wie in den Serien nimmt die Unschärfe der Linien nach kürzeren Wellen hinzu, während die Abstände der Paare regelmäßig abnehmen. Es war also wahrscheinlich, daß man es mit einer neuen Serie zu tun habe, und zwar mußte diese wegen der konstanten Schwingungsdifferenz der Paare den Charakter einer Nebenserie besitzen. Die Rechnung hat diese Vermutung bestätigt.

Es lag dann nahe zu versuchen, die übrig gebliebenen Kalium- und Rubidiumlinien auch zu je einer neuen Serie zusammenzufassen zumal da sich konstatieren ließ, daß auch bei diesen Elementen die

Unschärfe der Linien nach dem blauen Teile des Spektrums hin wächst, wohingegen die Linien enger aneinander rücken.

So habe ich wirklich für beide Elemente je eine weitere Serie aufbauen können.

Bei Lithium und Natrium war dies nicht möglich, da zu wenig neue Linien beobachtet sind.

Zur Berechnung der Serien ging ich von der Ritzschen Gleichung für die erste Nebenserie

$$10^8 \lambda^{-1} = A - \frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2}\right)^2}$$

aus; für $m = 3, 4, 5$ usw.

Die Konstanten A, c, d sind aus drei Linien und den passend gewählten Ordnungszahlen m zu ermitteln.

Nun sind aber meistens nur vier Linien sicher beobachtet. Es hätte also nur bei einer einzigen Linie Rechnung und Beobachtung verglichen werden können, da aus den anderen drei Linien eben die Konstanten zu bestimmen waren.

Ich glaubte daher den Beweis für die Existenz von neuen Serien einleuchtender zu gestalten, wenn ich nur die zwei Konstanten A und μ enthaltende, vereinfachte Formel

$$10^8 \lambda^{-1} = A - \frac{N}{(m + \mu)^2}$$

gebrauchen würde, zu deren Berechnung bloß zwei Linien nötig sind. Die beiden anderen Linien konnten dann errechnet werden. Wurden sie in guter Übereinstimmung mit der Messung erhalten, so war der Nachweis, daß die Linien eine Serie bilden, erbracht. Bei der Rechnung brauchte natürlich auf die Dispersion der Luft keine Rücksicht genommen zu werden.

In den Ritzschen Nebenserien ist

$$|\mu| = \left|c + \frac{d}{m^2}\right| < 1$$

für alle m.

Diese Bedingung behielt ich bei. Zur Bestimmung von μ erhält man eine Gleichung vierten Grades, aus der sich μ leicht in zweiter Approximation ergibt, die für die Rechnung vollständig ausreicht. Die Grenze A der Serie findet man dann aus einer einfachen linearen Gleichung.

Bei der Ermittlung der Konstanten μ gewinnt man gleichzeitig ein ausgezeichnetes Kriterium für die Richtigkeit der Numerierung der Linien.

Ordnet man z. B. bei der Berechnung der neuen Cäsiumserie den Linien $\lambda = 1002{,}8\ \mu\mu$ und $\lambda = 801{,}96\ \mu\mu$ die Ordnungszahlen $m = 3$ und $m = 4$ zu, so erhält man für μ einen komplexen, also unbrauchbaren Wert; belegt man aber die genannten Linien mit den Nummern $m = 5$ und $m = 6$, so findet sich $|\mu| > 1$, was der oben gestellten Bedingung widerspricht. Einzig und allein, wenn man die Ordnungszahlen $m = 4$ und $m = 5$ in Rechnung setzt, erhält man für μ einen brauchbaren Wert und für die höheren Ordnungszahlen die richtigen Wellenlängen.

Ich lasse nun die Ergebnisse für Kalium, Rubidium und Cäsium im einzelnen folgen.

b) Kalium.

Für die im ultraroten Spektrum übriggebliebenen Linien

$$\lambda = 1528{,}2, \quad 1101{,}2, \quad 959{,}0, \quad 890{,}8, \quad 850{,}0\ \mu\mu$$

gilt die Numerierung:

$$m = \quad 4, \quad 5, \quad 6, \quad 7, \quad 8.$$

Da nun von den Ritzschen Formeln bekannt ist, daß sie sich sehr genau nach höheren Ordnungszahlen hin extrapolieren lassen, so wird man vorteilhaft möglichst die Linien niederer Ordnungszahl, also $m = 4$ und $m = 5$, zur Konstantenbestimmung benutzen. Das ist indes gerade hier nicht angängig. Der Wert $\lambda = 1528{,}2\ \mu\mu$ ist nämlich durch ziemlich bedeut. Extrapolation erhalten, daher ungenauer als die übrigen Werte.

Aus diesem Grunde wurde die Serienformel aus den Linien $m = 5$ und $m = 6$ berechnet.

Es fand sich:

$$10^8 \lambda^{-1} = 13482{,}4 - \frac{109675}{(m - 0{,}0081)^2},$$

$$m = 3, \quad 4, \quad 5 \text{ usw.}$$

Die für die einzelnen Ordnungszahlen berechneten und beobachteten Werte enthält folgende Zusammenstellung:

Tabelle Nr. 14.

Kalium. Neue Serie.

m	λ berechnet	λ beobachtet	F	Bemerkungen
4	1515,3	1528,2	+ 12,9	
5	—	1101,2	—	zur Konstanten-
6	—	959,0	—	bestimmung benutzt
7	889,9	890,8	+ 0,9	
8	849,9	850,0	+ 0,1	

Der Anschluß für die Linien $m = 7$ und $m = 8$ ist bei Berücksichtigung der geringen Messungsgenauigkeit infolge der großen Unschärfe der Linien gut. Nur die Linie $m = 4$ zeigt einen erheblichen Fehler. Dies darf aber nicht Wunder nehmen, da sowohl der berechnete als der beobachtete Wert extrapoliert sind, und nach dem früheren die Extrapolation der Serienformeln nach kleineren Ordnungszahlen hin ungenau ausfällt.

Aus diesem Grunde ist wohl auch der Wert der Linie $m = 3$ sehr unsicher; man berechnet dafür

$$\lambda = 8134{,}1\ \mu\mu.$$

Jedenfalls liegt aber in dieser Gegend des Spektrums noch eine starke Kaliumlinie.[1])

Auf diese Weise sind sämtliche beobachtete Kaliumlinien ohne Ausnahme in Serien vereinigt.

c) Rubidium.

Die neu beobachteten Rubidiumlinien

$$\lambda = 1344{,}2, \quad 1006{,}9, \quad 887{,}2, \quad 827{,}1\ \mu\mu,$$

die sich nicht in den bekannten Serien unterbringen ließen, zeigen am auffallendsten die Erscheinung, daß die Intensitäten mit abnehmender Wellenlänge kleiner werden.

Die Linie $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$ war nach dem früheren am intensivsten und daher am genauesten meßbar im äußersten Ultrarot. Dagegen sind die beiden letzten Linien schon so schwach, daß sie H. Lehmann, in dessen Messungsbereich sie fallen, im Gitterspektrum nicht hat beobachten können.

Setzt man fest, daß in der Serienformel $|\mu| < 1$ sein soll, so sind die Nummern der Linien wieder eindeutig bestimmt. Es ergibt sich, daß man der Linie $\lambda = 1344{,}2\ \mu\mu$ die Ordnungszahl $m = 4$, der Linie $\lambda = 1006{,}9\ \mu\mu$ die Ordnungszahl $m = 5$ zuschreiben muß.

Unter Benutzung dieser Werte erhält man die Seriengleichung:

$$10^8 \lambda^{-1} = 14344{,}4 - \frac{109675}{(m - 0{,}0145)^2}$$

für $m = 3, 4, 5$ usw.

---

1) W. Coblentz (Investigations of infra-red spektra, Washington, D. C. Published by the Carnegie Institution. October 1905. **II.** 306—308) findet ein sehr starkes Band bei $4{,}52\ \mu$. Die Messung ist infolge zu geringer Dispersion wenig genau, sie zeigt aber, daß über $2\ \mu$ hinaus noch starke Linien vorhanden sind. Auch bei Li und Na beobachtet er in derselben Gegend eine bedeutende Erhebung der Emissionskurve. Rb und Cs sind nicht untersucht.

Dies gibt:

Tabelle Nr. 15.

Rubidium. Neue Serie.

m	λ berechnet	λ beobachtet	*F*	Bemerkungen
4	—	1344,2	—	zur Konstanten-bestimmung benutzt
5	—	1006,9	—	
6	886,4	887,2	+ 0,8	
7	826,7	827,1	+ 0,4	
8	791,9	—	—	nicht beobachtet wegen Überstrahlung durch λ = 795,0

Die Abweichungen bei den Linien $m = 6$ und $m = 7$ liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Linie $m = 8$ muß sehr schwach sein. Immerhin hätte ich sie wahrscheinlich beobachtet, wenn sie nicht von der sehr naheliegenden intensiven Linie $\lambda = 795,0\ \mu\mu$ überstrahlt würde.

Die nicht beobachtete Linie $m = 3$, $\lambda = 4904,8\ \mu\mu$ muß als sehr stark erwartet werden, da die Linie $m = 4$ schon große Intensität besitzt. Betreffs der Genauigkeit der Extrapolation auf $m = 3$ verweise ich auf Kalium.

Somit sind alle beobachteten Rubidiumlinien in Serien eingeordnet.

d) Cäsium.

Aus den Linien $m = 4$, $\lambda = 1002,8\ \mu\mu$ und $m = 5$, $\lambda = 801,96\ \mu\mu$ berechnet sich für die neue Serie der Ausdruck:

$$10^8 \lambda^{-1} = \begin{Bmatrix} 16887,7 \\ 16791,9 \end{Bmatrix} - \frac{109675,0}{(m - 0,0176)^2}$$

für $m = 3, 4, 5$ usw.

Zum Vergleich von Beobachtung und Rechnung dient:

Tabelle Nr. 16.

Cäsium. Neue Serie.

m	λ ber.	λ beob.	*F*	*SZ*	*SD*	Bemerkungen
4	—	1002,8	—	9972,1	97,5	zur Konstanten-bestimmung benutzt
4	1012,53	1012,7	+ 0,17	9874,6		
5	—	801,96	—	12469,4	96,3	
5	808,17	808,20	+ 0,03	12373,1		
6	723,42	723,3	− 0,12	13826,3	93,4	
6	728,46	728,3	− 0,16	13732,9		
7	683,15	683,1	− 0,05	14638,9	96,0	
7	687,65	687,6	− 0,05	14542,9		
8	659,36	662,0	—	—	—	wegen zu großer Unschärfe und Schwäche nicht mehr getrennt
8	663,54		—	—	—	

Man sieht, die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist ausgezeichnet, obwohl die Linien $m = 7$ schon recht schwach und unscharf sind, weshalb sie jedenfalls auch von Kayser und Runge im Gitterspektrum nicht beobachtet worden sind.

Für $m = 3$ folgt das Paar

$$\lambda = 2194{,}1\ \mu\mu, \quad \lambda = 2241{,}2\ \mu\mu,$$

das nach Analogie des Rubidiums wieder sehr stark sein muß. Es ist bisher nicht gefunden.

In dem untersuchten roten und ultraroten Teile des Cäsiumspektrums sind nun nur noch zwei Linien vorhanden, die in keine Serie hineinpassen; es sind dies die Linien $\lambda = 1377\ \mu\mu$ und die bereits von H. Lehmann gemessene starke Linie $\lambda = 917{,}2\ \mu\mu$.

Im Anschluß an die Berechnung der neuen Serien möge noch die Bemerkung hier Platz finden, daß natürlich erst genauere Messungen der neuen Serienlinien abgewartet werden müssen, ehe es angebracht ist, die genauen Ritzschen Formeln mit drei Konstanten aufzustellen. Hier handelte es sich zunächst lediglich um den *Nachweis der Existenz neuer Serien.*

4. Beziehungen der neuen Serien zueinander und zu den bekannten Serien. Theoretische Folgerungen.

Zum Vergleich stellte ich die drei neuen Seriengleichungen untereinander, weil ich mich im folgenden auf die Zahlen beziehen muß.

$$\text{Kalium:} \quad 10^8 \lambda^{-1} = 13482{,}4 - \frac{109675}{(m - 0{,}0081)^2},$$

$$\text{Rubidium:} \quad 10^8 \lambda^{-1} = 14344{,}4 - \frac{109675}{(m - 0{,}0145)^2},$$

$$\text{Cäsium:} \quad 10^8 \lambda^{-1} = \begin{cases} 16887{,}7 \\ 16791{,}9 \end{cases} - \frac{109675}{(m - 0{,}0176)^2},$$

für $m = 3, 4, 5$ usw.

Wegen der Konstanz der Schwingungsdifferenzen der Paare besitzt die neue Cäsiumserie, wie eingangs gesagt, den Charakter einer Nebenserie. Nach der Beschaffenheit der Linien müssen die Serien des Kaliums und Rubidiums ebenfalls Nebenserien sein. Da nun bei den Alkalien, die Serienlinien stets Doublets bilden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die einfach beobachteten neuen Serienlinien des Kaliums und Rubidiums in Wirklichkeit aus engen Komponenten bestehen, die nur wegen zu geringer Dispersion nicht getrennt sind.

Interessant an der neuen Cäsiumserie ist, daß die Schwingungsdifferenz (95,8) anscheinend in keinem gesetzmäßigen Zusammenhange steht mit der Schwingungsdifferenz (550) in den beiden anderen Nebenserien. Ich habe auch keine Beziehung zur Hauptserie gefunden.

Immerhin läßt sich eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den neuen und den ersten Nebenserien feststellen. Ich habe bereits hervorgehoben, daß ähnlich wie in den bekannten Serien die Linien mit zunehmender Ordnungszahl enger aneinander rücken und dabei an Intensität rasch abnehmen. Jedoch scheint der Intensitätsabfall bedeutend stärker zu sein, da die Linien $m = 8$ schon außerordentlich schwach sind. Eine weitere Ähnlichkeit folgt aus dem Vergleich der Konstanten μ in dem obigen Schema und den Ausdrücken $c + \frac{d}{m^2} = \mu$ der ersten Nebenserien für irgendeinen Wert von m, etwa $m = 3$ (S. 156—158). In beiden Fällen nehmen die absoluten Beträge von μ mit wachsendem Atomgewicht zu.

Ein fundamentaler Gegensatz besteht aber zwischen den neuen und den bekannten Nebenserien in Beziehung auf die Grenzen:

Die neuen Serien des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums verlaufen ganz im äußersten Rot und Ultrarot, während die meisten Linien der ersten und zweiten Nebenserien in sichtbaren Teilen des Spektrums liegen.

Die Grenzen wachsen mit den Atomgewichten der Elemente, das heißt:

Die neuen Serien rücken mit zunehmendem Atomgewicht nach dem blauen Ende des Spektrums.

Dieses Faktum ist dem bisher als allgemein gültig betrachteten Gesetze gegenüberzustellen:

Innerhalb der Gruppe der Alkalien verschieben sich die Serien mit wachsendem Atomgewicht nach dem roten Ende des Spektrums.

Außerdem erkennt man bei Betrachtung der Spektrogramme, daß *homologe Linien* (Linien mit gleicher Ordnungszahl) *in den neuen Serien mit zunehmendem Atomgewicht an Intensität gewinnen.* Für die bekannten Nebenserien gilt nach Kayser und Runge das Gegenteil.

Wahrscheinlich bestehen für Lithium und Natrium entsprechende neue Nebenserien, die wegen der geringen Atomgewichte dieser Elemente sich noch weiter ins Ultrarot erstrecken müssen, und deren Linien nach dem obigen Satze schwächer sind als die homologen

des Kaliums. Auf das Vorhandensein neuer Serien deuten hin die von mir bei Lithium und Natrium gefundenen schwachen und unscharfen Linien, vor allem die von W. Coblentz bei $4{,}5\,\mu$ beobachteten starken Bänder.

VII. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1. Nach dem phosphoro-photographischen Verfahren mittels des Zinksulfids konnten unter Anwendung der von H. Lehmann für Ultrarot berechneten Objektive die Spektren der Alkalimetalle bis etwa zur Wellenlänge $\lambda = 1700\,\mu\mu$ fixiert werden. Einen Beweis für die Überlegenheit dieser Versuchsanordnung nach H. Lehmann gegenüber den bisher angewandten Methoden ersehe ich besonders in meiner Auffindung der dritten Nebenserien, wozu auch die vorzüglich wirkende „Kranzplatte" mit beitrug.

2. Es gelang, nahe an der Grenze des wirksamen Ultrarot die Wellenlänge einer intensiven Linie aus dem Gitterspektrum sowohl durch absolute als durch relative Messung mit guter Genauigkeit zu ermitteln. Diese Linie diente als Standardlinie für die relativen Messungen im prismatischen Spektrum.

3. Zur Bestimmung der Wellenlängen aus dem prismatischen Spektrum erwies sich, unter Beibehaltung möglichster Einfachheit, die Anfügung eines Korrektionsgliedes an die einfache Hartmannsche Formel bei dem großen Umfange des unbekannten Wellenlängenintervalls als notwendig. Die benutzte Formel hat die Form

$$\lambda = A + \frac{B}{D - C} - KD^2,$$

wo KD^2 das Korrektionsglied bedeutet.

4. Die erreichte Genauigkeit ist mehr als 10 mal so groß als bei den bisherigen Messungen im Ultrarot.

5. Die Anzahl der neugemessenen Linien beträgt für Lithium 2, Natrium 1, Kalium 9, Rubidium 8, Cäsium 10.

6. Unter diesen Linien befanden sich die Glieder $m = 3$ der ersten Nebenserien des Kaliums und Rubidiums sowie die Paare $m = 2{,}5$ der zweiten Nebenserien von Kalium, Rubidium und Cäsium. Alle Linien waren bislang nicht genauer gemessen, einige davon überhaupt nicht beobachtet.

7. Für Kalium, Rubidium und Cäsium wurde je eine neue Nebenserie aufgefunden, so daß mit Ausnahme einer Cäsiumlinie alle neu erhaltenen Linien in Serien untergebracht werden konnten.

Die neuen Serien stehen im bemerkenswerten Gegensatze zu den bisher bekannten Nebenserien. Sie verschieben sich mit wachsendem Atomgewicht nach dem *blauen* Ende des Spektrums, während die Linien der bisher bekannten Nebenserien mit zunehmendem Atomgewicht nach dem *roten* Ende des Spektrums rücken.

8. In den ultraroten Spektren der Alkalien sind hiernach noch starke Linien von 2000 $\mu\mu$ aufwärts zu erwarten.

Am Schlusse dieser Abhandlung erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Winkelmann für das mir bewiesene Wohlwollen während dieser Arbeit verbindlichst zu danken. Desgleichen bin ich großen Dank schuldig Herrn Dr. H. Lehmann für seine Anregung und Ratschläge sowie der Firma Carl Zeiß, Jena für die Überlassung einiger Apparate.

Erklärung der Tafel.

Phosphoro-Photogramme in zweifacher Vergrößerung.

Figur 1. Spektrum des Kaliums. Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte 6 Minuten.
Figur 2. Spektrum des Rubidiums. Exposition 6 Minuten.
Figur 3. Spektrum des Cäsiums. Exposition 2 Minuten.
Figur 4. Mischungsaufnahme. Exposition 6 Minuten.
Figur 5. Kohlespektrum. Exposition 6 Minuten.
Figur 6. Aufnahme des Rubidiumspektrums. Photographisches Gitter und Prismen in gekreuzter Stellung. Exposition 8 Minuten.

Beiträge zur Photochemie.

Von Max Trautz.

I. Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme.

1. Bedingungen.

Wir betrachten im folgenden nur Systeme, die den Gasgesetzen in der einfachen Form

$$pv = mRT$$

folgen. Also ideale Gase oder verdünnte Lösungen in völlig indifferenten Medien. Da letztlich nur der Äther völlig indifferent ist, so betrachten wir, wo nicht ausdrücklich auch von verdünnten Lösungen gesprochen wird, nur ideale Gase.

Das Volumen der Systeme werde konstant erhalten und wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, auch die Temperatur der Systeme.

Falls das System bestrahlt wird, soll es sich folgenden Bedingungen fügen.

Die Dicke des Systems, welches eine von planparallelen Flächen begrenzte Schicht darstellt,[1]) sei so klein, daß die Schwächung der eindringenden Strahlung, die noch von der Absorptionskonstante $\varkappa$ abhängt, ohne merklichen Fehler durch den Faktor

$$1 - \varkappa \cdot D \cdot c_A$$

gegeben ist, worin D die Schichtdicke, c_A die Konzentration des absorbierenden Stoffs darstellt.

Die Absorptionskonstante sei 0 oder doch sehr klein, so daß jedenfalls die eben gegebene Bedingung für die Lichtschwächung erfüllt wird.

Die Bestrahlung des Systems finde statt durch parallel gerichtete Strahlung, die senkrecht zu den planparallelen Schichtflächen des Systems eindringt, und zwar soll von beiden Seiten und mit gleicher Intensität und Schwingungszahl bestrahlt werden.

Die Konstanz der Intensität bezieht sich auf eindringende, nicht auf die auffallende Strahlung. Daher soll, wenn $\varkappa$ mit der Zeit variiert, die Intensität der auffallenden Strahlung so reguliert werden, daß die eindringende konstant bleibt.

Die Strahlung selbst sei aus der eines Körpers mit kontinuierlichem — tunlichst dem schwarzen sich annähernden — Spektrum herausgeblendet und umfasse ein zwar kleines, aber endliches [2]) Intervall von Schwingungszahlen.

Kohärenz der eindringenden Strahlen werde nicht vorausgesetzt.[3])

Die Absorption sei so, daß der zweite Hauptsatz auf die Strahlung noch anwendbar sei.[4])

2. Voraussetzungen.

Stets wird vorausgesetzt, daß das Lambert-Beersche Gesetz gelte in der Form

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0(1 - \varkappa \cdot D \cdot c_A), \qquad (1)$$

ferner das Gasgesetz

$$p v = m R T \qquad (2)$$

und die Sätze der Thermodynamik. Spezielle Voraussetzungen werden an ihrer Stelle erwähnt.

3. Annahmen.

Im folgenden soll gezeigt werden, welche experimentell prüfbaren Folgerungen sich aus den drei Annahmen, die hier folgen, ergeben:

a) Die Absorptionskonstante des Systems sei = 0. Es wirken dann nur die Druckkräfte der Strahlung.

b) Die Absorptionskonstante habe einen von 0 verschiedenen Wert und die Lichtwirkung sei völlig reversibel. Es wird sich zeigen, daß dies theoretisch unmöglich ist, daß also für photochemische Vorgänge jedenfalls nicht die gewöhnlichen Ansätze der chemischen Dynamik gelten.

c) Die Absorptionskonstante habe einen von 0 verschiedenen Wert. Die Lichtwirkung aber sei insoweit reversibel, daß die maximale Arbeit (oder doch sehr nahe diese) gewonnen werden kann bei der Umwandlung von Strahlung der Temperatur T_1 in chemische Energie und Wärme von der Temperatur T des bestrahlten Systems.[5]) Hier gelte also der zweite Hauptsatz in der Form:

$$\text{Nutzbare Arbeit } A = \frac{T_1 - T}{T_1}. \tag{3}$$

Die erste Annahme ist eine Abstraktion, die uns über die Größenordnung und analytische Form der Lichtdruckwirkung orientiert und der zunächst prinzipiell wohl nichts im Weg steht. Zu experimenteller Bestätigung wird sie wohl kaum gelangen.

Die zweite Annahme erscheint als Fiktion, deren Diskussion mir deshalb wesentlich erschien, weil Folgerungen aus ihr auf photochemischem Gebiet mitunter nicht abgewiesen werden.

Die dritte Annahme mit theoretischen Hilfsmitteln streng zu beweisen oder zu widerlegen, vermochte ich nicht und es scheint mir, als ob die Strahlungstheorie hierzu noch nicht ausreicht. Daher habe ich versucht, die möglichen experimentell prüfbaren Schlüsse zu ziehen und die experimentelle Untersuchung der Resultate begonnen. Da aber diese außerordentlich langwierig ist und mir auch die Mittel, um sie rascher zu fördern, nicht zur Verfügung stehen, so glaubte ich von einer Mitteilung der theoretischen Folgerungen doch nicht absehen zu sollen. Über die Zulässigkeit wird wohl nur das Experiment entscheiden können.

4. Ableitung der thermodynamischen Beziehungen.

1. Vollkommen durchsichtiges System.

Wir betrachten die Reaktion

$$mA \rightleftarrows nB. \tag{4}$$

Das System sei für die verwendeten Schwingungszahlen völlig durchsichtig.

Gegeben sei der Stoff A in der Anfangskonzentration C_A, er befinde sich im Dunkeln bei der Temperatur T.

Wir bringen nun m Mol A auf die Konzentration c_A, welches eben diejenige sei, die sich bei Bestrahlung mit homogener Strahlung von der Intensität $\mathfrak{J}$ und der Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ als Gleichgewichtskonzentration herstellt. c_B sei die entsprechende Größe für B.

Die Arbeit für die Konzentrationsänderung von A beträgt

$$A_1 = mRT \ln \frac{C_A}{c_A}. \tag{5}$$

Nunmehr erfüllen die m Mol A das Volumen

$$v_A = \frac{m}{c_A}. \tag{6}$$

Dieses erfüllen wir jetzt reversibel mit Strahlung der Intensität $\mathfrak{J}$ und Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$. Wir können uns das so denken, daß die Strahlung einen reibungslosen, vollkommen schwarzen, für das materielle System völlig durchlässigen Kolben durch das zylinderförmig gedachte System hindurchdrückt.

Dabei gewinnen wir die Arbeit

$$A_2 = + \frac{Um}{c . c_A}, \tag{7}$$

wo U die pro Zeiteinheit auffallende Energiemenge, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Nun stellen wir zwischen den m Mol A und einem anderen Volum, das wir mit Haber[6]) als Gleichgewichtskasten bezeichnen wollen, derart eine Verbindung her, daß die m Mol A reversibel in diesen eingepreßt werden. Der Gleichgewichtskasten enthalte A in der Konzentration c_A und B in der Konzentration c_B und sei homogen mit Strahlung der Intensität $\mathfrak{J}$ und der Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ erfüllt. Er sei so groß, daß durch Zufuhr von m Mol A und Entfernung von n Mol B keine merkliche Änderung der Konzentrationen in seinem konstant bleibenden Volumen erzeugt wird. Wir entziehen ihm nunmehr n Mol B reversibel.

Wir drücken nun die Strahlung wieder aus dem Volumen nB reversibel heraus, wobei wir die Arbeit gewinnen

$$A_3 = -\frac{U.n}{c.c_B}. \tag{8}$$

Nun bringen wir die n Mol B auf die Konzentration C_B und zwar isotherm und reversibel, wozu wir die Arbeit aufwenden müssen:

$$A_4 = -nRT\ln\frac{C_B}{c_B}. \tag{9}$$

Auf diese Weise wurden m Mol A von der Konzentration C_A reversibel in n Mol B von der Konzentration C_B umgewandelt und der Gleichgewichtskasten diente nur als Weg. Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber die Summe der bei reversiblem Prozeß gewinnbaren Arbeiten nur von Anfangs- und Endzustand abhängig. Also darf die Summe unserer Arbeiten von den Gliedern, die sich nur auf den Gleichgewichtskasten beziehen, nicht abhängig sein. Die Summe beträgt:

$$A = RT\ln\frac{C^m{}_A}{C^n{}_B} - RT\ln\frac{c^m{}_A}{c^n{}_B} + \frac{U}{c}\left(\frac{m}{c_A} - \frac{n}{c_B}\right). \tag{10}$$

Also ist:

$$RT\ln\frac{c^n{}_B}{c^m{}_A} + \frac{U}{c}\left(\frac{m}{Ac} - \frac{n}{c_B}\right) = \text{konst.} \tag{11}$$

Für $U = 0$ geht dies in das Massenwirkungsgesetz über. Dieses gilt also hier um so weniger genau, je größer die eingestrahlte Lichtintensität.

Da $\frac{U}{c}$, oder allgemeiner $\frac{UN}{c}$, wo N der Brechungsindex (für ideal verdünnte Gase = 1) den Maxwell-Bartolischen Strahlungsdruck p darstellt, so kann man auch schreiben, indem man nach p differentiiert:

$$RT\frac{\partial \ln\frac{c^n{}_B}{c^m{}_A}}{\partial p} = \left(\frac{n}{c_B} - \frac{m}{c_A}\right) + p\cdot\frac{\partial\left(\frac{n}{c_B} - \frac{m}{c_A}\right)}{\partial p}. \tag{12}$$

Um die hiernach zu erwartenden Gleichgewichtsverschiebungen der Größenordnung nach aufzuzeigen, möge die nach (11) resultierende Konstante in liter. Atmosphären für die Reaktion

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

unter der zunächst fiktiven Annahme ausgewertet werden, daß das Lichtgleichgewicht dem Dunkelgleichgewicht auch bei Verwendung einer Intensität, die ungefähr dem gewöhnlichen Sonnenlicht entspricht, sehr nahe liege und demgemäß für c_A und c_B die Werte für das Dunkelgleichgewicht gesetzt werden können.

Für ein Volumen von 22,4 l, einen Druck von 37,96 mm Hg, woselbst nach den Angaben in W. Ostwalds Lehrb. d. Allg. Chemie (II. 2. S. 320. 1896—1902) der Dissoziationsgrad des N_2O_4 bei 0° 28,9 % beträgt, findet man so

$$\text{konst.} = -6{,}115 \cdot 10^1 - 2{,}373 \cdot 10^{-7} \text{ liter at.}$$

Dabei wurde der Lichtdruck (für eine homogene Lichtart $\nu + d\nu$ bis ν) gleich dem Druck der Sonnenstrahlen $4 \cdot 10^{-8}$ g,[7]) also noch viel zu groß gesetzt.

Dies Resultat entspricht völlig dem, was Nernst in seiner Theoretischen Chemie [8]) schreibt:

„Daß chemische Gleichgewichte durch Belichtung eine Änderung erfahren müssen, folgt bereits daraus, daß die thermodynamischen Potentiale der Komponenten durch Belichtung geändert werden, wie am anschaulichsten aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt, ... diese Wirkungen sind aber viel zu minimal, um eine irgendwie merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes ... zu veranlassen."

Wenn wir in (12) das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigen könnten, was in Spezialfällen eintreten kann, so bleibt nur noch die bei molarem Umsatz auftretende Volumenänderung des Systemes bestehen, was zu der gleichfalls von Nernst gegebenen Formel

$$R\,T \frac{\partial \ln k}{\partial \pi} = -V_0$$ [8])

führt.

Die so gefundene Beeinflussung chemischer Gleichgewichte ist also äußerst klein und sie wird sich voraussichtlich mit großer Geschwindigkeit einstellen. Über diese folgt aus der Thermodynamik allein nichts.

Die photochemischen Erscheinungen im engeren Sinne sind, wie die experimentellen Forschungen gelehrt haben, an die Absorption und Umwandlung von Strahlung geknüpft.

2. Absorbierendes System. Nichtexistenz von Lumineszenzgleichgewichten.

In allen absorbierenden Systemen kann, da für keine Schwingungszahl die Absorption streng gleich 0 ist, auf die Dauer bei völliger Abschließung von der Außenwelt, nur schwarze Strahlung von der Körpertemperatur der Systeme existieren.

Wir können als photochemische Systeme erster Art solche bezeichnen, die dem Schema entsprechen

$$A + \text{Licht } \nu \rightleftarrows B. \qquad (13)$$ [9])

Wenn wir dies Schema als Gleichung auffassen, so besagt es, daß A bei Zufuhr einer bestimmten Lichtmenge von der Schwingungszahl ν in B übergeht und daß dieses wieder bei Rückumwandlung in A dieselbe Lichtmenge von derselben Schwingungszahl abgibt.

Und für den Fall des Gleichgewichts zwischen A und B müßte das Kirchhoffsche Gesetz gelten in der Form, daß zwar in jedem Augenblick Gleichheit von Emission und Absorption besteht, daß aber die Gleichgewichtsstrahlung (im völlig spiegelnden Hohlraum) nicht schwarze Strahlung ist. Hieraus ergeben sich sofort zwei Bedingungen für das Verhalten des materiellen Systems. Einmal darf es die Strahlung nicht thermisch absorbieren — was niemals der Fall sein kann — und andererseits müßte die Strahlungsenergie von der Temperatur T_1 sich in Form von chemischer Energie im System von der Temperatur $T\ (< T_1)$ aufspeichern und doch wieder mit der Temperatur T_1 beim rückläufigen Prozeß frei werden, d. h. also in nuce die strahlende Energie müßte „als solche" im System sich anhäufen, denn jede Umwandlung wird notwendig bei (chemischer oder thermischer) Absorption zu einem Sinken ihrer Temperatur führen. Es widersprechen sich also die Folgerungen, daher die Prämissen falsch sein müssen.

Man könnte dies auch mit Hilfe des Gleichgewichtskastens dartun entsprechend den Überlegungen im ersten Abschnitt. Nur wäre die Arbeit zur Erfüllung mit Strahlung nicht mehr bloß vom Lichtdruck abhängig, sondern noch von dem Betrag der Absorption. Hier sieht man nun besonders deutlich, weshalb bis jetzt keine Ursache vorliegt, die Existenz von Lumineszenzgleichgewichten anzunehmen.

Wir haben nämlich die Erfüllung jedes beliebigen absorbierenden Systems mit Strahlung — soweit die Strahlungstheorie uns bis jetzt Aufklärung gibt — als irreversibel anzusehen. Sowie sich zeigen läßt, daß man sie eventuell auch reversibel leiten kann, d. h. daß die Absorption selbst beim Vorgang eine Art Nebensache ist, die sich beliebig klein machen läßt, ohne daß der Vorgang selbst — in unserem Fall photochemische Wirkung — ausbleibt, dann läßt sich sogleich ein Prozeß ableiten, ganz wie im ersten Abschnitt, und die resultierenden Formeln werden den dort vorhandenen entsprechen bis auf hinzukommende Glieder, die die speziell photochemische Wirkung umfassen und in (11) additiv zu den Größen auf der linken Seite treten. Im allgemeinen wird da auch der Lichtdruck einen anderen Wert erhalten.

Man kann auch aus experimentellen Tatsachen einstweilen noch keinen bindenden Schluß ziehen, der für die Existenz von Lumineszenzgleichgewichten spräche.

Es müßten nämlich photochemische Systeme erster Art lichtempfindlich sein für eben *die* Strahlen, die sie bei *umgekehrter* Reaktionsrichtung ausstrahlen. Dem ist aber nicht so. Vielmehr sind diejenigen Systeme, bei denen Parallelismus der Neigung zu Lumineszenz und der Lichtempfindlichkeit[10]) beobachtet wurde, was sehr häufig der Fall ist, alle für *die* Strahlen lichtempfindlich, die sie bei *eben der durch Licht beschleunigten* Reaktionsrichtung ausstrahlen.[11]) Also umgekehrt, wie zu erwarten wäre.

Der Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lumineszenzintensität[12]) läßt sich aus demselben Grund nicht beiziehen.

Auch die mehr qualitative Geltung, die das Kirchhoffsche Gesetz auch für sogenannte Lumineszenz in Gasen hat, wo es sich in Linienumkehrung äußert, ist in mehreren Richtungen zweifelhaft, vor allem darin, daß die Entscheidung, ob nicht doch eine Temperaturstrahlung vorliegt, nicht scharf ist.

Auch Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen sind einsinnig bezüglich der Bilanz der Strahlungsumwandlung (cf. Stokessches Gesetz).

Alles in allem läßt sich zusammenfassend sagen, daß zur Annahme der Möglichkeit von Lumineszenzgleichgewichten bis jetzt kein Grund vorliegt.

3. Photochemische stationäre Zustände.

Als photochemische Vorgänge zweiter Art sind die nach folgenden Schemata verlaufenden bezeichnet[9]) worden:

$$\alpha)\quad \left.\begin{array}{r} A + \text{Licht} \longrightarrow B \\ B \text{ im Dunkeln} \longrightarrow A \end{array}\right\} \qquad (14)$$

und

β) $A \longrightarrow B + \text{Licht}$ (oder bei langsamem Verlauf *kein* Licht), (15)

sowie

γ) $A + \text{Licht} \longrightarrow B$ (verläuft, wiewohl langsam, auch *ohne* Licht). (16)

Wir betrachten zunächst nur Reaktionen vom Typus α. Diese verlaufen bei Bestrahlung in einem Sinn, indem das Licht das Dunkelgleichgewicht verschiebt. Im Dunkeln kehrt dann das System wieder zum Dunkelgleichgewicht zurück. Daher man solche Vorgänge auch als „umkehrbar“ bezeichnet hat, ein Ausdruck, der zu Mißdeutungen Anlaß geben kann.

A. Die „umkehrbaren" Lichtreaktionen.

Man pflegt sie als die zu bezeichnen, bei denen die Strahlung Arbeit leistet, im Gegensatz zu denen, wo die Strahlung „gewissermaßen katalytisch" wirkt. In den letzteren Fällen (vgl. 16) leistet die Strahlung sicher auch Arbeit. Der Unterschied ist nur der, daß man im Fall (16) die Arbeit des Lichts nicht so ohne weiteres auswerten kann, wie das im Fall (14) möglich ist.

1. Isothermer isoaktiner Prozeß.

Wir untersuchen jetzt eine Reaktion vom Typus (14) und nehmen, um die Rechnungen zu vereinfachen, die Reaktionsgleichung (4) in der Form an, daß $m = 2$ und $n = 1$ ist, also:

$$2A \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} B. \tag{17}$$

Wir lassen das Dunkelgleichgewicht bei T absoluter Temperatur sich einstellen. Dann folgt aus der Thermodynamik das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_A^2}{c_B} = K. \tag{18}$$

Wir machen nun die *Annahme*, daß bei Bestrahlung mit Licht von der Schwingungszahl $\nu + d\nu$ bis ν, die in der bekannten Weise vorgenommen wird, nur A die Strahlung merklich absorbiere. Dann absorbiert das System im Zeitelement dt die Lichtmenge:

$$q = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot C_A \cdot dt. \tag{19}$$

Die Strahlung habe entsprechend ihrer Intensität $\mathfrak{J}_0$ und Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ die Strahlungstemperatur T.[5])

Wir machen jetzt die einzigen hier nötigen *Annahmen.*

1. Für das Absinken der Strahlung von der Temperatur T_1 auf T, das nur auf dem Wege über die photochemische Reaktion erfolge, sei auch hier, in photochemischen Systemen der zweite Hauptsatz anwendbar in der Form der Gleichung:

$$A = q \cdot \frac{T_1 - T}{T_1}.\,^{5)} \tag{20}$$

Die Umwandlung der Strahlung erfolge also reversibel, so daß der maximale Arbeitsgewinn erzielt wird. Oder, wie man auch sagen könnte, die Strahlung steht in jedem Moment in einer „Art Gleichgewicht" mit dem System, so daß dessen Veränderung mit der Bestrahlungswirkung stets Schritt hält.

2. Die das System verlassende Strahlung, die dieses durchlaufen hatte, sei zwar um q verkleinert, aber ihre Entropie sei nicht gewachsen.

Wenn wir eine dieser beiden Annahmen aufgeben, so scheint es mir äußerst schwierig, wo nicht unmöglich, noch zu Gleichungen zu gelangen. Man wird sich dann wohl mit Ungleichungen begnügen müssen. Auch an dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß alle folgenden Ableitungen Folgerungen aus diesen beiden Annahmen sind und dazu dienen sollen, experimentell zugängliche *Kriterien* für die Annahmen zu liefern, *nicht* aber *Beweise*.

Wir führen jetzt folgenden Prozeß aus. Wir führen dem System die Lichtmenge zu, die durch (19) gegeben ist. Dann gewinnt das System die durch (20) gegebene freie Energie. Und wenn wir ein geeignetes System unter zweckmäßigen Bedingungen gewählt haben, so können wir erreichen, daß die Verschiebung des Dunkelgleichgewichts, die das Licht hervorbrachte, längere Zeit merklich erhalten bleibt. Bringen wir jetzt das System wieder ins Dunkle, so wird die Veränderung mehr oder weniger rasch zurückgehen, welchen Vorgang wir möglichst ausnutzen wollen. Sicher werden uns zwei Energiebeträge verloren gehen. Erstens der *Strahlungs*inhalt des Systems, insoweit er durch Einstrahlung hineingelangte, und dann noch ein Betrag, den ich als *Oszillationsarbeit* bezeichnen möchte, ohne damit irgendwelche bestimmtere Vorstellungen über sein Zustandekommen auszudrücken. Nach der Dispersionstheorie müssen wir annehmen, daß in materiellen Systemen durch Einstrahlung der Zustand der Stoffe verändert wird, und zwar so, als ob Moleküle, Ionen oder Elektronen einen Teil der Strahlung zur Vergrößerung ihrer Oszillationen aufnehmen. Wir müssen aber im folgenden auch diesen Teil als *klein* ansehen, was nach allem wohl gestattet ist. Bleibt also noch neben der Lichtdruckarbeit und der Oszillationsarbeit die Arbeit, die aus dem Übergang der veränderten Stoffkonzentrationen in ihre Gleichgewichtsbeträge gewonnen werden kann.

Auf diese Arbeit beziehen sich alle folgenden Überlegungen. Bevor zu ihrer Berechnung geschritten wird, muß noch erörtert werden, wieso sich im System freie Energie anhäufen kann. Man könnte geneigt sein, dies auf die einzige prinzipiell unmögliche Annahme zu schieben, die in unseren Ansatz eingegangen ist, nämlich darauf, daß die Absorption von B für Licht von $\nu + d\nu$ bis $\nu = 0$ sei. Für diesen Fall muß zwar in der Tat die aufgenommene freie Energie dauernd wachsen. Aber es folgt aus der Thermodynamik mit Notwendigkeit nur, daß immer mehr aufgenommen wird, ***nicht aber*** daß sie im System bleibt. Dies ist nicht möglich, da das

System unter allen Umständen dem wahren (Dunkel-) Gleichgewicht zustrebt. Die Thermodynamik ergibt zwar, wie sich zeigen wird, daß in der Lichtwirkung selbst entsprechend dem van't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip ein die Wirkung verkleinerndes Moment liegt, also eine Art Gegenreaktion. Diese ist aber nicht chemischer Natur, sondern liegt in der Änderung der Absorption. *Wir müssen also in jedem Fall noch von vornherein eine wirkliche chemische Gegenreaktion gegen die vom Licht erzwungene annehmen. Dies folgt aus der Thermodynamik.* Wir können dazu die folgenden beiden Wege wählen.

Erste Formulierung. Nur der Stoff A absorbiert die Strahlung. Als Grenzfall ist dies denkbar und möglich, wenn man $\varkappa_B$ nicht ganz streng $= 0$ setzt. Dann finde unbedingt noch eine Gegenreaktion statt, die vom Licht unabhängig ist und zu einer Rückbildung von A aus B führt. Diese Rückbildung folge dem kinetischen Massenwirkungsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C^2_A - k_2 C_B. \qquad (21)$$

Zweite Formulierung. *A und B* absorbieren die Strahlung. Auf beide wirkt sie zerstörend. Dies wird im allgemeinen dann der Fall sein, wenn die Strahlung eine Temperatur hat, die als Körpertemperatur sowohl A wie B nicht mehr ganz unumgewandelt läßt. Es läßt sich aber zeigen, daß dieser letztere Fall auf den ersteren und auf Gleichung (16) hinausläuft. Denn nehmen wir an, das lichtempfindliche bestrahlte Gas befände sich in einem Gefäß, welches wir, nachdem die Umwandlung im Licht weit vorgeschritten ist, ins Dunkle bringen, so *muß* auch im Dunkeln die Rückumwandlung erfolgen. Dies fordert die Thermodynamik. Die Geschwindigkeit freilich kann klein sein. Und wenn nun das Lichtprodukt B selbst auch Licht zu absorbieren vermag, so ist Gelegenheit gegeben für eine *Beschleunigung* der *Rück*umwandlung durch dasselbe Licht, welches die *Um*wandlung *erzeugte.* Auf diese Vorgänge werde ich bei Besprechung der Gleichung (16) zurückkommen.

Es ist also im obigen gezeigt worden, daß die erste Formulierung für alle Fälle ausreicht.

Wir gehen nun zur Berechnung der Lichtwirkung über.

Das System, welches die Lichtmenge

$$q = J_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot C_A \cdot dt$$

absorbiert, erhält einen Gewinn an freier Energie, der in der

Zeit t bei Vernachlässigung der Druck- und Oszillationsarbeit des Lichtes beträgt:

$$R\,T\,(\ln C_B - 2\ln C_A + \ln K) = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{T_1} \cdot \int C_A\,dt \qquad (22)$$

oder:

$$\ln C_B - 2\ln C_A = -\ln K + \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T} \int C_A\,dt. \qquad (23)$$

Wir kürzen ab:

$$\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T} = K_1. \qquad (24)$$

Hält man C_A konstant, etwa durch feste Phase, so ist bei Differentiation nach t:

$$\frac{1}{C_B} \cdot \frac{d\,C_B}{d\,t} = K_1 \cdot C_A = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T}\,C_A$$

$$\frac{d\,C_B}{d\,t} = K_1\,C_A\,C_B. \qquad (25)$$

Hält man C_B konstant, so resultiert:

$$-\frac{2}{C_A}\,\frac{d\,C_A}{d\,t} = K_1 \cdot C_A = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T}\,C_A$$

$$\frac{d\,C_A}{d\,t} = -\frac{K_1}{2}\,C^2_A. \qquad (26)$$

Dies wären die Geschwindigkeiten in dem der Thermodynamik widersprechenden Falle, daß keine Reaktion das System von der Anhäufung der freien Energie entlastet.

Der Umsatz würde hiernach weiter und weiter gehen bis zum völligen Verschwinden von A, wenn nicht vorher durch allzu große Konzentration von B die Gültigkeitsgrenze der Gasgesetze erreicht und damit weitere Folgerungen abgeschnitten werden.

Doch ist zu beachten, daß das nur bei der — einigermaßen künstlichen — Leitung der Bestrahlung eintritt, die wir vorgeschrieben haben. Wir leiten ja die Bestrahlung so, daß die Helligkeit *im* System konstant bleibt. Da nun mit der Reaktion im Licht die Abnahme von C_A gleichen Schritt hält, so sinkt die pro Zeiteinheit aufgenommene Lichtmenge und damit auch die aufgenommene freie Energie dauernd, entsprechend der Abnahme der Absorption.

Dies entspricht ganz dem van't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip, nach welchem jedes Gebilde auf eine Einwirkung so reagiert, daß diese tunlichst gering bleibt. *Photochemische Gebilde ändern sich also demnach im Sinne abnehmender Absorption.*

Doch ist klar, daß bei gänzlichem Fehlen der Gegenreaktion, was, wie schon mehrfach hervorgehoben, gegen die Thermodynamik verstieße, erst bei unendlich kleinem C_A die Reaktion ein Ende fände.

Aber man macht ja auch in der chemischen Kinetik die Fiktion getrennter reziproker Reaktionen, welche einzeln auch gegen den zweiten Hauptsatz verstießen.

Man erkennt, daß aus unseren beiden Annahmen direkt auch die *Geschwindigkeit der Lichtreaktion* folgt. Dies erscheint paradox, denn über Geschwindigkeiten gibt die Thermodynamik keinen Aufschluß. Doch sieht man leicht, daß das, was wir hier unter Geschwindigkeit verstehen, einigermaßen dem gleicht, was man bei der Elektrolyse die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Ionen nennen könnte. Der Parallelismus zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffquantum, wie er aus dem Faradayschen Gesetz[13]) folgt, entspricht einigermaßen dem Parallelismus, der sich hier zeigt zwischen der absorbierten Lichtmenge und dem durch die Formel für die freie Energie gegebenen Gesamtumsatz.

Wir finden die *Geschwindigkeit der Lichtreaktion* durch Differentiation von (23) nach t (der Index l deutet die Lichtreaktion an):

$$\frac{d \ln C_B}{d t} - 2 \frac{d \ln C_A}{d t} = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} C_A = \frac{1}{C_B} \left(\frac{d C_B}{d t}\right)_l - \frac{2}{C_A} \left(\frac{d C_A}{d t}\right)_l. \quad (27)$$

Also ist hier die Lichtreaktion auch:

$$\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} C_A + \frac{2}{C_A} \left(\frac{d C_A}{d t}\right)_l = \frac{1}{C_B} \cdot \left(\frac{d C_B}{d t}\right)_l. \quad (27a)$$

(Hätten wir jetzt hierzu eine symmetrische Gleichung für eine lumineszente Gegenreaktion, so könnte das durch Gleichsetzung mit entgegengesetzten Vorzeichen zu der Formel für Lumineszenzgleichgewichte führen.)

Wir müssen jedoch nach den Überlegungen S. 178f eine Dunkelreaktion als Gegenreaktion ansehen und wählen sie entsprechend Gleichung (21). Wir bezeichnen im folgenden die Ableitungen, die sich auf Geschwindigkeiten im Licht beziehen, mit dem Index l, die auf die Dunkelreaktion bezüglichen mit dem Index d.

Die Dunkelreaktion sei bezüglich Formel und Konstanten von der Bestrahlung völlig unabhängig, was in bestimmten Fällen sicher zutrifft.

(Der Lichtreaktion schreiben wir gewissermaßen gar keine Eigengeschwindigkeit zu.)

Nun gilt:

$$-\left(\frac{d C_B}{d t}\right)_d = k_2 C_B - k_1 C_A^2. \quad (28)$$

Also ist:

$$\frac{d\,C_B}{d\,t} = \left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_l + \left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_d =$$

$$C_B\left(\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T}\,C_A + \frac{2}{C_A}\left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_l - k_2\right) + k_1\,C_A^2 =$$

$$k_1\,C_A^2 + C_B\left(K_1 \cdot C_A + \frac{2}{C_A}\left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_l - k_2\right) \tag{29}$$

und:

$$-\left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_d = k_1\,C_A^2 - k_2\,C_B, \tag{28a}$$

woraus:

$$\frac{d\,C_A}{d\,t} = \left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_l + \left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_d = \frac{C_A}{2}\left\{\frac{1}{C_B}\left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_l - \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T}\,C_A\right\} -$$

$$-k_1\,C_A^2 + k_2\,C_B = k_2\,C_B + \frac{C_A}{2}\left\{\frac{1}{C_B}\left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_l - C_A\,(K_1 + k_1)\right\}. \tag{30}$$

Nun gilt stöchiometrisch für die Lichtreaktion:

$$-\left(\frac{d\,C_A}{d\,t}\right)_l = 2\left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_l, \tag{31}$$

woraus für (27a) folgt:

$$\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R\,T_1\,T}\,C_A = \left(\frac{1}{C_B} + \frac{4}{C_A}\right)\left(\frac{d\,C_B}{d\,t}\right)_l. \tag{32}$$

Also wird aus (29):

$$\frac{d\,C_B}{d\,t} = K_1 \cdot C_A \cdot C_B\left(1 - \frac{4\,C_B}{C_A + 4\,C_B}\right) + k_1\,C_A^2 - k_2\,C_B \tag{33}$$

Für ein K_1, das im Verhältnis zu den beiden Gliedern, die der Dunkelreaktion angehören, groß ist, wird $\frac{d\,C_B}{d\,t}$ zu K_1 proportional sein, was, sofern man die Abhängigkeit des K_1 vom Faktor $\frac{T_1 - T}{T_1}$ nicht in Betracht zieht, einer Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität entspricht und das Bunsen-Roscoësche Gesetz vom photochemischen Effekt darstellt.

Ferner zeigt sich für kleines k_1, wenn also die Bildung von B so gut wie nur im Licht stattfindet, eine Proportionalität von $\frac{d\,C_B}{d\,t}$ mit der *ersten* Potenz von C_A, wenn erst *wenig* vom Lichtprodukt B vorhanden ist. Falls sich z. B. sogleich eine B aufzehrende andere Dunkelreaktion des B bemächtigte, wie man sich das bei den durch Licht *erzeugten* Zwischenstoffen bei den durch Licht bloß *beschleunigten* Reaktionen (s. unten) vorstellt, so wird anstatt der bei den Dunkelreaktionen so häufigen und am meisten zu erwartenden — bei Gültigkeit des gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzes auch hier zu erwartenden — *zweiten* Ordnung die *erste* Ordnung auftreten, *wie man das* denn auch *bei der Mehrzahl photochemischer*

Reaktionen bisher beobachtet hat. Diese Tatsache, sowie der Bereich, in dem sie Geltung hat, folgt also auch aus unseren Gleichungen (s. weiter unten).

Für den stationären Zustand findet sich, da C_A und C_B nie $= 0$ werden:

$$\left(\frac{K_1 C'_B}{C'_A + 4 C'_B} + k_1\right) = \frac{k_2 C'_B}{C'^2_A}, \tag{34}$$

was für $K_1 = 0$ ins thermodynamische Massenwirkungsgesetz mit:

$$\frac{C'^2_A}{C'_B} = \frac{k_4}{k_1} = K \text{ [cf. (18)]} \tag{35}$$

übergeht.

Aus diesen Gleichungen findet sich auch, daß *mit wachsender Lichtintensität (bzw. wachsendem K_1) schließlich ein Grenzwert des stationären Zustandes erreicht wird*; die weitere Verfolgung dieses Gedankens ist bloß formale Rechnung, die keinen prinzipiellen Bedenken mehr begegnet, soll also hier übergangen werden. Doch sei auf die Ähnlichkeit der Folgerungen mit den aus rein experimentellen Daten von Luther und Weigert gezogenen Schlüssen hingewiesen. Ihre mit Hilfe der Annahme von „Photo"-Stoffen abgeleiteten Gleichungen (11) und (12)[14]) scheinen mit den Gleichungen hier eine Ähnlichkeit zu haben. Doch konnte ich leider mangels der erforderlichen Daten die dort gegebenen experimentellen Resultate nicht berechnen. Sie sind ja auch streng zur Nachprüfung von (34) nicht brauchbar, da im inhomogenen System und in Lösungen gefunden. Letzteres dürfte allerdings wohl kaum zu erheblichen Abweichungen führen.

Die Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Formen des Massenwirkungsgesetzes ist in den Formeln (33) bis (35) fast immer zu erkennen, da sie es ja enthalten und für das Fehlen von Bestrahlung in es übergehen.

Die Formeln für den allgemeinen Fall einer Reaktion zwischen beliebig vielen Stoffen mit lauter verschiedenen Molekularkoeffizienten, sowie die Annahme mehrerer lichtempfindlicher Stoffe bieten z. T. umständliche Rechnungen, lassen sich aber völlig mit Hilfe unserer bisherigen Prinzipien, also Annahme 1 und 2, ableiten; bieten also prinzipiell nichts Neues und seien daher hier übergangen.

Noch eine Bemerkung über die Bruttowirkung des Lichtes im stationären Zustand. Sie ist nach unseren obigen Darlegungen bereits klar. Das Licht geht dann in jedem Moment quantitativ in Wärme über, denn seine chemischen Wirkungen, deren Vorhanden-

sein wir uns immerhin vorstellen, werden durch die Gegenreaktion in jedem Moment beseitigt.

Nachdem so die Folgerungen aus unseren beiden Annahmen auf dem Gebiete der isothermen, isoaktinen Photodynamik gezogen und, soweit überhaupt experimentell brauchbare Daten vorliegen, mit diesen in Übereinstimmung gefunden wurden, gehen wir noch über zu Folgerungen, die sich aus ihnen ergeben, bezüglich T, ν und J.

2. *Einfluß der Schwingungszahlen.*

Die Schwingungszahl des in ein lichtempfindliches System eingestrahlten Lichtes hat einen zwiefachen Einfluß.

Erstens bestimmt sie und sie in erster Linie erfahrungsgemäß, ob die Strahlung auf ein gegebenes System photochemisch einwirkt oder nicht.

Hierin äußert sich die individuelle Natur der chemischen Systeme. Und man wird jedem System wohl bei gegebener Temperatur des Systems ein Empfindlichkeitsspektrum zuordnen können.[15]) Die Absorptionslinien und -streifen werden sich zwar wohl mit steigender Temperatur im allgemeinen verbreitern,[16]) namentlich gegen das rote Ende hin, sie werden wohl auch zahlreicher werden, aber die bei niederen Temperaturen vorhandenen pflegen auch bei höheren Temperaturen erhalten zu bleiben. In dieser Richtung ist also eine gewisse Unabhängigkeit von der Temperatur vorhanden. Spezielleres ist hier für jedes einzelne System gesondert zu bestimmen, da sich dafür keine allgemeinen Regeln mehr geben lassen.

Die Schwingungszahlen üben aber noch einen zweiten Einfluß aus, der berechenbar ist und am besten zusammen mit der Intensität besprochen wird.

3. *Einfluß der Strahlungstemperatur.*

Die Strahlungstemperatur ist eine Funktion von Schwingungszahl ν und Intensität J einer Strahlung und ist zu definieren als diejenige Körpertemperatur, die ein schwarzer Körper haben muß, damit er als schwarze Strahlung eben diejenige Strahlung thermoaktin aussendet, die die Intensität J und gleichzeitig die Schwingungszahl ν besitzt.

In unseren bisher abgeleiteten Gleichungen trat stets die Größe

$$\frac{T_1 - T}{R T_1 T} = \frac{1}{R T} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1} \qquad (36)$$

auf. Der Zähler wird bei den meisten der Untersuchung zugänglichen photochemischen Wirkungen recht groß sein. Denn T_1 pflegt hier Tausende von Graden über T zu liegen. Der rechts stehende Bruch, der uns die Größe der nutzbaren Arbeit gibt, wird also sehr nahe bei 1 liegen, wenn wir intensives Licht großer Schwingungszahlen benützen. Die Wirkungen werden hier mehr in die Augen springen, als etwa bei Bestrahlung mit Infrarot. Doch kommt hierbei stets die individuelle Stoffnatur als trübendes Moment in die Betrachtung. Immerhin wirkt Ultraviolett soviel häufiger, daß dies doch wohl auf diese Beziehung zum zweiten Hauptsatz zurückzuführen ist. Weiteres über den Einfluß der Strahlungstemperatur wird bei der Besprechung der Körpertemperatur zu erörtern sein.

4. Einfluß der Intensität. Bunsen-Roscoësches Gesetz.

Da die Intensität nicht nur als Proportionalitätsfaktor in unsere Gleichungen eingeht, sondern auch noch in komplizierter Form in der Strahlungstemperatur enthalten ist, so kann der photochemische Umsatz keinesfalls genau proportional sein dem Produkt aus Intensität und Zeit, wie Bunsen-Roscoës Gesetz es verlangt. Dies ergibt sich schon daraus, daß Zeit und Intensität in unseren Gleichungen nicht symmetrisch eingehen. Da aber die Strahlungstemperatur, wie sich aus ihrer Definition und den bekannten Wien-Planckschen Strahlungsgesetzen ergibt, nur mit dem Logarithmus der Intensität sich ändert, *so ist für nicht allzu große Differenzen der Intensität das Bunsen-Roscoësche Gesetz direkt als Folgerung aus unseren Formeln ablesbar.*

Durch Einsetzen der Planckschen Definitionsgleichung für die Strahlungstemperatur erhält man direkt aus dem Planckschen Strahlungsgesetz

$$\varepsilon_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5}\left(e^{\frac{ch}{K\lambda T_1}} - 1\right)^{-1}$$

das genaue Gesetz für die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, wie des photochemischen stationären Zustandes von der Intensität der Strahlung im System. Desgleichen das genaue Gesetz für beide Abhängigkeiten von der Schwingungszahl der Strahlung, sofern alle in die Formel eingesetzten *Schwingungszahlen* photochemisch *in gleicher Richtung*, also auf den gleichen Stoff, *und mit gleichem* $\varkappa$, also gleicher Absorption *wirken.* Dafür, daß unabhängig von der Größe von $\varkappa$ stets konstante Intensität im System herrscht, sorgen wir ja selbst durch die Versuchs-

anordnung. Das Bunsen-Roscoësche Gesetz gilt erfahrungsgemäß namentlich für kleine Intensitäten nicht genau, [17]) was namentlich in den photographischen Prozessen von großer Wichtigkeit ist. Wiewohl nun unsere Formeln für ganz andere Bedingungen (ideale Gase) abgeleitet wurden, so daß wir die gewonnenen Schlüsse auf so komplizierte Gebilde, wie photographische Emulsionen sie darstellen, nicht erstrecken dürfen, so ist es doch von Interesse, daß auch bei Gasen namentlich für kleine Intensitäten Abweichungen vom Bunsen-Roscoëschen Gesetz auftreten müssen.

5. *Einfluß der Körpertemperatur.*

Der Einfluß von T auf die photochemische Ausbeute ergibt sich leicht aus (33), wenn man den Wert für K_1 einsetzt und berücksichtigt, daß $\varkappa$ eine Funktion der Temperatur ist.

Wir haben dann eine Superposition zweier einander entgegenwirkender Einflüsse.

Der Einfluß von T auf den Bruch (40) möge ungefähr in Zahlen ausgedrückt werden.

Für eine Strahlungstemperatur von 1000^0 und eine Körpertemperatur von 310^0 bzw. 300^0 absolut wird

$$\frac{T_1 - T}{T_1\, T} = 0{,}00222 \text{ bzw. } 0{,}00233$$

$$\left(\frac{d\,x}{d\,t}\right)_{T+10} : \left(\frac{d\,x}{d\,t}\right)_T = 0{,}95.$$

Für Strahlungstemperatur von 6000^0 wird die entsprechende Größe:

$$\left(\frac{d\,x}{d\,t}\right)_{T+10} : \left(\frac{d\,x}{d\,t}\right)_T = 0{,}96.$$

Man erhielte also *gebrochene Temperaturkoeffizienten.*

Es hängt aber $\varkappa$ noch von der Temperatur ab, und zwar sehr individuell je nach der Natur des Systems.

Es wird nunmehr gezeigt werden, daß der Temperaturkoeffizient der bloßen Lichtreaktion von der Breite des verwendeten Spektralbereiches abhängen muß.

1. *Sehr schmaler Spektralbereich.* $(\nu + d\nu) - \nu$ sehr klein. Wird der ganze Spektralbereich etwa gleich stark absorbiert, so wird durch Steigerung der Temperatur die gesamte absorbierte Lichtmenge im allgemeinen wachsen. Denn $\varkappa$ pflegt mit der Temperatur um einige Prozente pro 10^0 Differenz zu wachsen.

a) Wenn also ein *gleichförmiges Wachsen von $\varkappa$ im ganzen*

Bereich um den gewöhnlichen Betrag stattfindet, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht entweder sehr wenig wachsen, oder wohl auch sehr wenig abnehmen.

Der Temperaturkoeffizient wird ca. 0,95 bis ca. 1,05 betragen.

b) Findet ein *ungleichförmiges Wachsen von* x statt, so daß z. B. *von den kürzeren Wellen her ein Absorptionsstreifen ins Gebiet* von $(v + dv) - v$ rückt, so kann ein ziemlich starkes, je nach dem sogar außerordentlich starkes Anwachsen der Geschwindigkeit auftreten. Bedingung ist aber dabei, daß der im Licht *entstehende* Stoff durch Strahlen aus dem Intervall $(v + dv) - v$ nicht photochemisch beeinflußt wird. Die Verhältnisse, die sich so entwickeln, werden ganz individuell verschieden sein von System zu System.

c) Findet ein *ungleichförmiges Wachsen von* x statt, *so daß von den kürzeren Wellen her ein Absorptionsstreifen ins Gebiet* von $(v + dv) - v$ rückt, *und erzeugt ein Teil des Intervalls* $(v + dv) - v$ *denselben Stoff, der von einem anderen Teil des Intervalls vernichtet wird,* so bildet das Intervall einen Teil sowohl vom Empfindlichkeitsspektrum der Reaktion, wie von dem der Gegenreaktion.

Dies wird bei Mischfarbenphotographien im allgemeinen *irgendwo* im Spektrum schon eintreten. Hier *subtrahieren* sich dann die Farbwirkungen bis zu einem gewissen Grade, ein Mangel, an dem *jedes* Verfahren *prinzipiell* scheitern muß, *wenn* irgendwo im benutzten Spektrum Gegenreaktionswirkung liegt.

Hier liegt nun, solange man über die Natur der bloßen Reaktions*beschleunigung* durch Licht keine besonderen Annahmen macht, der Unterschied vor, daß die Reaktion durch Licht *erzeugt,* die Gegenreaktion durch Licht nur *beschleunigt* wird.[21]) Und wenn die Beschleunigung den ersten Einfluß aufwiegt, was sehr leicht denkbar ist, so wird die umwandelnde Wirkung des Lichts von der beschleunigenden zunichte gemacht, und als Bruttoresultat erscheint ein

$$\text{Temperaturkoeffizient} < 0{,}95.$$

Gehen wir z. B. von einem Gebilde aus, das noch nicht im Gleichgewicht ist, z. B. von einer verdünnten Natriumsulfidlösung, die mit Sauerstoff oxydiert wird, und bestrahlen wir bei 15^0 mit rotem Licht, so wird der Vorgang verzögert. Es liegt nahe, dies durch Verschiebung simultaner Gleichgewichte, die mit der Reaktion verknüpft sind, zu deuten. Das Licht leistet also, gewissermaßen vergeblich, Arbeit gegen das dem Gleichgewicht zustrebende System.

Steigern wir die Temperatur nur um 10⁰, so schlägt die beträchtliche Verzögerung in eine sehr deutliche Beschleunigung um.[18])

Man *kann* dies im Sinne von c) deuten, aber bis jetzt ist die zahlenmäßige Entscheidung darüber mangels der erforderlichen Apparate noch nicht gelungen.

2. *Mäßig breiter Spektralbereich.*

Der Fall a) wird hier gar nicht in Betracht kommen oder doch nur selten.

Am häufigsten wird b) sein. Aber es wird im allgemeinen kein starkes Anwachsen der Geschwindigkeit stattfinden. Denn die Verbreiterung der Absorption (nach Rot namentlich) wird, da im allgemeinen die Absorptionsbereiche ohnehin groß sind, erfahrungsgemäß nur sehr wenig ins Gewicht fallen. Es kommt hier schon die integrale Absorption in Betracht, und diese pflegt pro 10^0 um mehrere Prozent zu wachsen, wenn man eben größere Spektralbereiche untersucht.

Ein großes Anwachsen der Temperaturkoeffizienten erscheint aber auch nach den in dieser Arbeit untersuchten Ansichten ausgeschlossen.

Der Temperaturkoeffizient wird bei mäßig breiten Spektralbereichen, wenn im ganzen Bereich viel absorbiert wird, der Größenordnung nach sich voraussehen lassen. Er wird von wenig über 1 bis wenig unter 1 pro 10^0 betragen. Also etwa

0,98 bis 1,1.

Das ist auch genau das, was man bisher als besonderes Charakteristikum photochemischer Prozesse angesehen hat.[19]) Auch dies also hat sich nach unseren Ableitungen als notwendig gezeigt.

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß manche photochemische Prozesse, in Lösungen namentlich, einen wesentlich größeren Temperaturkoeffizienten zeigen. Man könnte dies wohl darauf schieben, daß schmale Spektralbereiche benutzt wurden und der Fall b) stattfand. Aber abgesehen davon, daß in den bisherigen photochemischen Untersuchungen die Spektralbereiche nie sehr schmal waren und Angaben über die Absorptionskonstanten im ganzen Bereich fehlen, abgesehen endlich von der Trübung durch die Inhomogenität bezüglich $\mathcal{J}$, abgesehen von alledem kommt hier stets noch ein Einfluß in Betracht, der Einfluß der inneren Reibung auf die Reaktionsgeschwindigkeit in chemischen Systemen.[20]) Daß

er in gewöhnlichen wässerigen Lösungen den Temperaturkoeffizienten ganz wesentlich beeinflußt, und zwar — da die innere Reibung mit der Temperatur stark abnimmt — ihn vergrößert, ist an sich plausibel. Doch habe ich eine Untersuchung darüber veranlaßt, deren Resultate in allernächster Zeit publiziert werden sollen, und die einen Einfluß von der Größenordnung ergaben, wie er sich bei den photochemischen Temperaturkoeffizienten in Lösungen zeigt.

Also auch hier stimmen unsere Folgerungen mit den Tatsachen zusammen.

Schon bei mäßig breiten Spektralbereichen kann es vorkommen, daß durch Temperaturerhöhung Teile des Empfindlichkeitsspektrums der Gegenreaktion auftreten. Dies wird noch weit mehr bei ganz breiten Spektralbereichen der Fall sein.

Es erhellt aus vorstehendem, daß man überhaupt bloß für breitere Spektralbereiche eine einigermaßen allgemeine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Lichtreaktion und der Körpertemperatur erhalten kann, und daß diese Beziehung sich um so mehr verwischen und den verschiedensten ganz individuellen Abhängigkeiten weichen muß, je schmaler wir den Bereich nehmen.

Zugleich ergab sich als allgemeine Folgerung unserer Ableitungen die experimentell bekannte Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Vorgänge klein sind, nahe bei 1 liegen.

Es sei aber nochmals wiederholt, daß unsere Überlegungen den Temperaturkoeffizienten betreffend deshalb noch an keinem Fall ganz scharf zahlenmäßig geprüft werden konnten, weil alle bisherigen Untersuchungen mit inhomogenen Systemen in inkonstanter Intensität J *im* System angestellt worden sind.

Die Übereinstimmung ist *dennoch sehr bemerkenswert.*

Alle bisherigen Überlegungen müssen, wenn unsere beiden Grundannahmen zutreffen, für ideale Gase und mit entsprechenden (durch Absorption und innere Reibung des Lösungsmittels in erster Linie bestimmten) Abweichungen für verdünnte Lösungen gelten, wobei vorausgesetzt ist, daß alle Lichtreaktionen durch die Strahlung *erzwungene* sind.

Es seien nun noch kurz diskutiert, obwohl ja die Thermodynamik hier zunächst keine Anwendung zuläßt,

B. Die „nicht umkehrbaren" Lichtreaktionen.

Sie verlaufen nach Schema (15) und (16). Wir betrachten zuerst

1. Die Beschleunigung und Verzögerung chemischer Reaktionen durch Licht.

Wenn eine Reaktion von selbst vor sich geht, so nimmt die freie Energie des Systems in Summa ab.

Solche Vorgänge werden sehr oft durch Licht beschleunigt, wohl auch verzögert.

Die Beschleunigung pflegt man durch Bildung von Katalysatoren zu erklären, die nach den Versuchen von Chapman und Burgess,[22]) die Weigert[23]) erweiterte, in „Reaktionskernen" bestehen, zu denen die reagierenden Stoffe hin diffundieren — eine Theorie, die alle kleinen photochemischen Temperaturkoeffizienten als Diffusionskoeffizienten deutet — oder nach anderen Forschern einfach Zwischenstoffe sind, über die die Reaktion rascher verläuft, als sonst.

Man nimmt gegenwärtig wohl allgemein an, daß diese Zwischenstoffe in erzwungener Reaktion vom Licht erzeugt werden, sei es daß ein simultanes Dunkelgleichgewicht verschoben, oder die Erreichung eines solchen durch die erzwungene Reaktion hinausgeschoben wird. Vermag der Zwischenstoff die an der Hauptreaktion beteiligten Stoffe abzulenken, so daß sie nicht im Sinne dieser oder auf langsameren Wegen in ihrem Sinn reagieren, so weist die Hauptreaktion hinsichtlich der Geschwindigkeit im Licht gegenüber der im Dunkeln ein Defizit auf. Die Reaktion wird verzögert.[21]) Wie diese Verzögerung von Schwingungszahl und Temperatur beeinflußt bzw. erst hervorgerufen wird, wurde schon besprochen.

Die Bildung und der Zerfall der so erklärten positiven oder negativen „Katalysatoren" unterliegt dann, wenn unsere Annahmen im Abschnitt über umkehrbare photochemische Reaktionen zutreffen, den dort abgeleiteten Gesetzen, denn *die Entstehung dieser Katalysatoren im Licht nehmen wir als „umkehrbar" im beschriebenen Sinn an. Dies ist unsere dritte Annahme.* Trifft sie zu, so müssen Beschleunigungen und Verzögerungen dem Bunsen-Roscoëschen Gesetz in den angegebenen Grenzen gehorchen, dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz nicht entsprechen, ich erinnere nur an das Vorherrschen der *ersten* Ordnung, das wir S. 182 ableiten konnten, und kleine Temperaturkoeffizienten haben. Die erste, zweite und

dritte Bedingung ist in der Tat erfüllt. Die zweite ist sehr schwer einwandfrei zu prüfen, da wir, abgesehen von der Möglichkeit unmeßbar raschen Verlaufs der „Lichtreaktion“, in allen diesen Fällen Superposition der Lichtreaktion (meist mehrerer) und mehrerer Dunkelreaktionen haben, was zu einem System simultaner Differentialgleichungen führt, die teils schwierig und unsicher deutbare Resultate liefern, teils keine physikalisch brauchbaren oder gar keine berechenbaren Lösungen geben. Prinzipiell aber genügen auch hier die Ableitungen unter A. und die Hilfsmittel der Kinetik von Dunkelreaktionen. Während diese Reaktionen, wiewohl langsam, auch ohne Licht verlaufen *müssen*, so kann auch die

2. *Lumineszenz bei chemischen Vorgängen*

bei langsamem Verlauf der Vorgänge ausbleiben. Es liegt dann die Erklärung sehr nahe, daß das Ausbleiben nur scheinbar ist und auf einer sofort stattfindenden Absorption im System beruht. Die Folgerung daraus, daß bei Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Lumineszenz auftritt proportional dieser, hat sich experimentell weitgehend bewährt.

Der sehr auffallende Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit scheint, soweit bis jetzt zu urteilen, nur einseitig zu sein. Wo Lumineszenz, da ist auch Lichtempfindlichkeit, nicht immer aber wo diese, auch jene.

Während bei erzwungenen Lichtreaktionen, bei Beschleunigung und Verzögerung durch Licht stets ein Absinken von Strahlung von hoher auf niedere, auf die Gleichgewichtstemperatur stattfindet — ein Vorgang, der sich einfach mit dem zweiten Hauptsatz deuten läßt — tritt aus den lumineszenten Systemen *von selbst* eine Strahlung aus, deren Temperatur Hunderte von Graden *über* der Systemtemperatur liegt. Wie dieser Entropiefall der Strahlung mit dem erforderlichen größeren Entropiehub gekoppelt ist, darüber scheint mit den groben Hilfsmitteln der Thermodynamik eine Orientierung um so weniger möglich, als bis jetzt die Lumineszenz nur verknüpft erscheint mit *Geschwindigkeiten.*

Zusammenfassung.

1. Der *Einfluß des Lichtdrucks auf chemische Vorgänge* wurde für den Fall durchsichtiger Systeme formuliert und der Größenordnung nach ausgewertet.

2. Der *Widerspruch zwischen der Thermodynamik* und der *Annahme von Lumineszenzgleichgewichten* wurde dargetan und die

Ungültigkeit der *gewöhnlichen* Form des Massenwirkungsgesetzes für photochemische Systeme abgeleitet.

3. Auf Grund der beiden Annahmen, daß vom Licht erzwungene Reaktionen (wo Licht „Arbeit leistet") so verlaufen, daß das System in jedem Zeitteil die maximale Arbeit, die der Umwandlung von Strahlung der Temperatur T_1 in solche von T nach dem zweiten Hauptsatz entspricht, als freie Energie aufnimmt und daß die nebenhergehende Gegenreaktion dem kinetischen Massenwirkungsgesetz für Dunkelreaktionen gehorcht, wurde gefunden die *Formel für die Geschwindigkeit und den stationären Zustand erzwungener photochemischer Vorgänge bei konstanter Temperatur und konstanter Strahlungstemperatur.*

4. Hieraus ergab sich ein *Vorwiegen der ersten Reaktionsordnung* für alle die sonst nach zweiter Ordnung verlaufenden Reaktionen, deren meßbare Geschwindigkeit durch einen Stoff bestimmt wird, der so gut wie *nur* auf dem Weg erzwungener Lichtreaktion entsteht (z. B. ein durch Licht gebildeter „Katalysator") und dessen Konzentration klein ist (oder, wie meistens bei „Beschleunigung und Verzögerung durch Licht" — wegen Folgereaktionen — klein bleibt), also *für erzwungene und beschleunigte* (bzw. verzögerte), je nachdem die angegebenen Bedingungen erfüllt sind.

5. Die *Abhängigkeit von der Schwingungszahl* fand sich für erzwungene Reaktionen *einerseits* als *individuelle Funktion des Systems, andererseits* als

6. *Abhängigkeit von der Strahlungstemperatur, die allgemein formulierbar* ist. Aus ihr ließ sich ableiten

7. die *Abhängigkeit von der Strahlungsintensität. So fand sich theoretisch als Annäherungsgesetz das Gesetz von Bunsen-Roscoë,* sowie *mit Notwendigkeit, daß es, wie* das *auch der Fall* ist, bei *kleinen Intensitäten ungenauer* wird.

8. Die Abhängigkeit von der Körpertemperatur, der *Temperaturkoeffizient photochemischer Vorgänge* ist *bei* sehr *schmalen Spektralbereichen* durchaus *individuell,* kann hier viel über und unter 1 liegen.

Für die Anwendung breiterer Spektralbereiche ergab sich unter Zuhilfenahme der empirischen Daten über die Änderung von Absorptionskonstanten mit der Temperatur die *Unmöglichkeit größerer Temperaturkoeffizienten,* die *notwendige Existenz kleiner,* wenig unter oder — namentlich bei Berücksichtigung der Abnahme der inneren

Reibung mit der Temperatur — *wenig über 1 liegender Temperaturkoeffizienten.*

9. Es wurde gezeigt, daß *die Ergebnisse* sich *bei Zuhilfenahme einer einzigen, weiteren,* bisher wohl schon ziemlich *allgemein anerkannten Annahme auch* auf *Reaktionsbeschleunigung und Verzögerung durch Licht* übertragen und *auch hier die Tatsachen darstellen,* aber *für lumineszente Vorgänge* bis jetzt *nicht brauchbar* sind und es wohl auch prinzipiell nicht in dem Maße *werden können.*

10. Damit sind zum erstenmal so ziemlich *alle allgemeinsten bisherigen Erfahrungen der Photochemie* von *einem* Prinzip aus — auf dem Boden der Thermodynamik, im wesentlichen vom *zweiten Hauptsatz* ausgehend — *theoretisch abgeleitet* und *quantitative Beziehungen* gegeben worden, die *alle am Experiment prüfbar* sind und über die *strenge Zulässigkeit* der Anwendung unserer zwei Grundannahmen eine *zahlenmäßige Entscheidung* gestatten.

Anmerkungen.

1) M. Trautz. Ztschr. f. wiss. Phot. **6.** 29—33. 1908.

2) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906. p. 6.

3) M. Laue, Thermodynamik der Interferenz. Drudes Ann. **20.** 365—378. 1906.

4) M. Laue, Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien. Drudes Ann. **18.** 523—566. 1905.

5) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wied. Ann. **52.** 132 bis 165. 1894. Weist speziell auf die photochemische Anwendung hin.

6) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. p. 55. 1905. Vgl. auch zum Gang der Ableitung: van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl. I. p. 100. 1901. Ferner W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. p. 644. 1907.

7) P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig, 1900. p. 449.

8) l. c. p. 767.

9) M. Trautz. Z. phys. Ch. **53.** 10. 1905.

10) W. Nernst, l. c. p. 764.

11) M. Trautz. Ztschr. f. wiss. Phot. **4.** 169. III. 1. a) 1906. **4.** 355. 1906. Jahrb. f. Radioakt. **4.** 154. 1907. Hier auch die Literatur.

12) M. Trautz und P. Schorigin. Ztschr. f. wiss. Phot. **3.** 121. 1905. M. Trautz. Ztschr. f. phys. Ch. **53.** 110 ff. 1905. Ztschr. f. Photoch. **4.** 167. 1906. **2.** 221. 1904. Jahrb. f. Radioakt. **4.** 152. 1907.

13) Einen derartigen Parallelismus vermutete M. Wilderman. Ztschr. f. phys. Ch. **42.** 257—335. 1903.

14) Da R. Luther und F. Weigert, Ztschr. f. phys. Ch. **51.** 297—328. **53.** 387. 1905 nicht im hinsichtlich J homogenen System arbeiteten, so konnte ich leider diese Versuche nicht berechnen. Doch scheinen mir die dort resultierenden Gleichungen immerhin einige Ähnlichkeit mit meinen aufzuweisen.

15) M. Trautz. Phys. Z. **7.** 899—901. Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. **8.** 410. Vortrag auf der 78. Naturf.-Vers., Stuttgart 1906.

16) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. Leipzig, 1905. Bd. 3, p. 94—109. J. Königsberger, Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Drudes Ann. **4.** 796—810. 1901.

17) J. M. Eder, Photochemie, 3. Aufl. Halle a. S., 1906. p. 48.

18) M. Trautz. Z. f. Elektroch. **1907.** 550—551.

19) E. Goldberg. Ztschr. f. phys. Ch. **41.** 1. 1902. Ztschr. f. wiss. Phot. **4.** 61—107. 1906. Hier auch vollständige Literatur über photochemische Temperaturkoeffizienten.

20) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl. I. p. 215. 1901. Ferner p. 205. β).

21) E. Regener, Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Drudes Ann. (4) **20.** 1033—1046. 1906.

22) Burgess und Chapman. Trans. Chem. Soc. **89.** 1423. 1906.

23) F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. Ann. d. Phys. (4) **29.** 55 bis 67 und 243—266. 1907.

24) M. Trautz. Ztschr. f. wiss. Phot. **4.** 351. 1906. Phys. Z. l. c.

Physikalisch-chemisches Institut von Prof. G. Meyer,
Universität Freiburg i. B., 3. Januar 1908.

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Biologisch-medizinische Literatur.

Fr. Dimmer. Die Photographie des Augenhintergrundes. 142 S. mit 53 Figuren und 15 Tafeln. J. J. Bergmann, Wiesbaden 1907.

Nach einer eingehenden Übersicht über die früheren Methoden zum Photographieren des Augenhintergrundes an lebenden Individuen und einer Diskussion über den Wert derartiger Aufnahmen beschreibt der Verf. Prinzip, Konstruktion und Handhabung seines Apparates, sowie die Herstellung der Photogramme. Da des Verf.'s Verfahren zur Erzielung guter Positive von einer Seite, die neuerdings an fremden Leistungen eine erstaunlich scharfe Kritik zu üben für gut befindet, gewissermaßen als Fälschung hingestellt worden ist (Phot. Rundsch. 1907, 247) glaubt der Berichterstatter zu dieser Frage Stellung nehmen zu müssen.

Der Verf. ist zunächst aufs schärfste angegriffen worden, weil er auf S. 55 sagt: „Die Netzhautreflexe werden daher zweifellos immer bei der Aufnahme der Augen jugendlicher Individuen störend einwirken, und es bleibt kein anderes Mittel, als gewisse wichtige Einzelheiten, welche durch Netzhautreflexe verdeckt werden, nachträglich in das Photogramm einzuzeichnen." Solange die Aufnahme als klinisches Protokoll Verwendung finden soll, ist natürlich gar nichts gegen ein derartiges Verfahren einzuwenden. Wird das Photogramm als Forschungsdokument verwertet, so kann m. E., falls die eingezeichneten Partien im Text als solche charakterisiert sind, kaum ein Einspruch erhoben werden; wie oft ist man überhaupt auf Handzeichnungen oder ledigliche Beschreibungen angewiesen! Es gibt aber ein noch zweckmäßigeres Verfahren, um allen Einwendungen zu entgehen: Man reproduziere gleichzeitig ein vor der Korrektur hergestelltes Positiv!

Ferner hat man dem Verf. einen schweren Vorwurf daraus gemacht, daß er zur Ausgleichung der Helligkeitsabnahme nach dem Plattenrand hin ein Abdeckungsverfahren angewendet hat, das in Überziehen der Negativrückseite (oder einer Deckplatte) mit Mattlack und vorsichtiger Schattierung desselben mit Graphitpulver besteht. Da durch diese Prozedur an den Details der Platte doch nicht das geringste geändert wird, ist mir der heftige Angriff unverständlich. Mit demselben Recht könnte man das Vignettieren, die Verwendung der Meydenbauerschen Sternblende, des Mietheschen Rauchglaskompensators usw. beanstanden.

Nach Ansicht des Berichterstatters bedeutet das Dimmersche Verfahren zur Photographie des Augenhintergrundes einen schönen Fortschritt, der nicht nur dem Mediziner, sondern auch dem für optische Fragen interessierten Physiker manche Anregung bieten wird.

Karl Schaum.

M. Samter. Das Messen toter und lebender Fische für systematische und biologische Untersuchungen. 43 S. mit 31 Figuren. E. Schweizerbarth, Stuttgart 1906.

Direkte Messungen an plastischen Körpern gestatten im allgemeinen keine große Genauigkeit; indirekte, optische Verfahren sind vorzuziehen. Ganz besonders gilt dies für Messungen an lebenden Individuen. Der Verf. bespricht zunächst die photogrammetrischen Verfahren von Meydenbauer und von Pulfrich, und beschreibt sodann eine unter Herstellung einer Spiegelaufnahme durchzuführende Methode, sowie deren Leistungsfähigkeit. Karl Schaum.

H. Meerwarth. Lebensbilder aus der Tierwelt. Sonderheft: Das Tierbild der Zukunft. R. Voigtländer, Leipzig 1908.

Wir haben an dieser Stelle schon mehrfach die große Bedeutung von photographischen Aufnahmen frei lebender Tiere erörtert und des Verf.'s Verdienste um die Beschaffung derartiger Naturdokumente gewürdigt. Das vorliegende Werk soll ein rein biologisches Tierbuch werden; die darin wiedergegebenen, ganz vortrefflichen Bilder sind das Ergebnis des von dem Voigtländerschen Verlag veranstalteten Preisausschreibens (s. Bd. **3**, 136; **4**, 136, 253). Karl Schaum.

Gowans Nature Books; Nr. 1, 10, 13. Gowans und Gray, London 1907 (Leipzig bei W. Weicher).

Jedes der 3 Heftchen enthält 60 wohlgelungene Tieraufnahmen nach der Natur. Nr. 1 behandelt die Avifauna Englands, Nr. 10 die Tiere der antarktischen Regionen, Nr. 13 die Vögel einiger zoologischer Gärten, vornehmlich des Londoner. Karl Schaum.

Fr. Dessauer und **P. C. Franze.** Die Physik im Dienste der Medizin. 141 S. J. Kösel, Kempten und München 1906.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der physikalischen Medizin sowie die diagnostische und therapeutische Anwendung des Gleichstromes, des Wechselstromes, der Hochfrequenzströme u. a., der Röntgenstrahlen, des Lichtes usw. werden kurz und sachgemäß dargestellt. Karl Schaum.

G. H. Niewenglowski. Les Mathématiques et la Médecine. 70 S. H. Desforges, Paris 1906.

Eine Reihe physiologischer und biologischer Probleme wird unter Heranziehung physikochemischer Analoga mathematisch behandelt, unter anderem z. B. der Sehprozeß. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 6.

Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.[1])

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

Nomenklatur.

Die Tatsache, daß die bestehende Nomenklatur derart ist, daß unter einem einzigen Namen mehrere Begriffe zusammengefaßt werden, was zu Verwirrungen Veranlassung gibt, macht es nötig, zunächst einiges näher zu präzisieren.

Zur Untersuchung der Schwärzungsgradation kann man eine photographische Platte auf zwei Weisen belichten:

a) bei konstanter Lichtintensität und variabler Belichtungszeit;

b) bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten.

Um eventuell verändernde Umstände vorzüglich während der Entwicklung zu eliminieren, wird die erstere Methode in dem Sinne ausgeführt, daß die Platte stufenweise belichtet wird. Dies ist also gewissermaßen eine Vereinigung mehrerer Probeplatten zu einer einzigen. Von der Erscheinung eines Bildes kann man nach meiner Meinung hier nicht sprechen. Ein solches entsteht nur bei der zweiten Methode.

Die bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten erzielten Resultate werde ich *Kopien* nennen. Eine Kopie zeigt immer ein Bild, welches positiv oder negativ sein kann.

Angenommen, ein zu photographierendes Objekt sei positiv; dann wird unter gewöhnlichen Umständen die Kameraaufnahme nach der Entwicklung ein Negativ geben. Dieses Negativ wird durch Kontaktdruck ein Positiv liefern usw. Diese Kopien nenne ich *unpolarisiert* oder *normal*, so daß das Kopieren wiedergegeben werden kann durch das Schema:

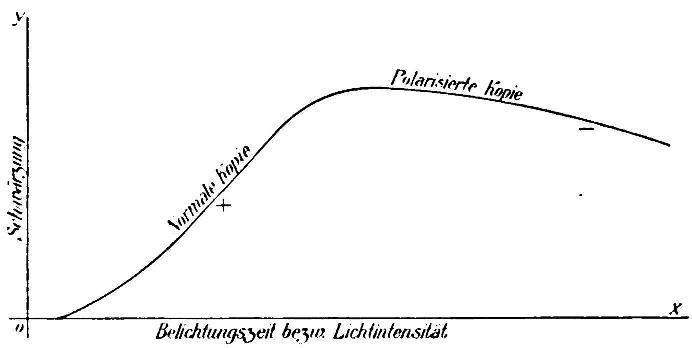
$$\pm \longrightarrow \mp$$

Unter bestimmten Umständen ist es auch möglich, positive Kopien durch eine Kameraaufnahme, und Positive und Negative von gleichnamigen Klischees durch Kontaktdruck zu erzeugen. Diese Kopien nenne ich *polarisiert*, so daß dieses Kopieren wiedergegeben werden kann durch das Schema:

$$\pm \longrightarrow \pm$$

Die Schwärzungskurve einer Bromsilber-Gelatineplatte (Figur 1) zeigt zwischen bestimmten Belichtungszeiten bei zunehmender Belichtung eine Schwärzungszunahme: die Kurve entfernt sich von der X-Achse, ist positiv gerichtet. Bei weiterer Belichtung kehrt die Kurve sich wieder der X-Achse zu, ist dann negativ gerichtet.

Diese Kurven werden bestimmt mit konstanter Lichtintensität bei verschiedener Belichtungszeit; die unter *b* genannte Methode ist



Figur 1.

wegen der Bestimmung der verschiedenen Lichtintensitäten zu beschwerlich. Nach der Reziprozitätsregel kann man den photographischen Effekt als übereinstimmend betrachten, nur der Anfang der Kurve zeigt größere Abweichungen. [2])

Es ist einleuchtend, daß eine positiv gerichtete Schwärzungskurve in Durchsicht eine unpolarisierte oder normale Kopie gibt und eine negativ gerichtete eine polarisierte.

Unter Solarisation werden sowohl die von Moser [3]) und Janssen [4]) entdeckten Periodizitäten in der Schwärzungskurve bei zunehmender Belichtung, inklusiv der drei neutralen Zustände, verstanden, als die erste Umkehrung allein. Der erste Standpunkt wird vertreten von H. W. Vogel, [5]) der darunter noch weitere Periodizitäten ordnet, deren Bestehen noch nicht sicher festgestellt ist. J. M. Eder [6]) dagegen definiert: „Unter Solarisation versteht man die Erscheinung,

daß eine Brom-, Jod- oder Chlorsilberplatte bei einer bedeutend verlängerten Belichtung die Entwicklungsfähigkeit zum Teil oder gänzlich verliert."

„Wird eine Bromsilber-Gelatineplatte stufenweise mehr und mehr belichtet, so nimmt sie in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickler zu schwärzen. Bei weiter fortgesetzter Belichtung kommt die Bromsilberplatte in ein Stadium, wo die Schwärzung im Entwickler nicht mehr zunimmt. Bei noch längerer Belichtung verliert die photographische Platte allmählich ihre Entwicklungsfähigkeit, indem sie beim Entwickeln einen geringeren Schwärzungsgrad erreicht als andere weniger belichtete Bromsilberplatten. Diese Erscheinung nennt man Solarisation."

Die Periodizitäten nennt J. M. Eder: „Mehrfache Wiederholung der Solarisations-Erscheinungen bei verlängerter Belichtung." [7])

In anderen Fällen, wie in den folgenden, versteht man unter „Solarisation" *nur* die „Polarisation":

„Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisieren, als wenn sie intakt war." (J. M. Eder.) [8])

„Die Woodschen Versuche müssen dann dahin gedeutet werden, daß so große Intensitäten, die bei $^1/_{40000}$ Sekunde Einwirkung die Schicht schon verändern, direkt solarisierend wirken." (E. Englisch.) [9])

„Derartig im Dunkeln veränderte Bromsilberemulsion gibt beim Belichten im Sonnenspektrum im Entwickler deutliche Solarisationserscheinungen . . ." (J. M. Eder.) [10])

Und so weiter.

Hierzu kommt noch eine andere Reihe von Erscheinungen, welche insoweit mit der Solarisation Übereinstimmung zeigen, daß größere Belichtung eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers verursacht, wobei aber eine viel geringere Lichtenergie dazu imstande ist: die Polarisation durch doppelte Belichtung.

Dabei sind zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. Der Herschel-Effekt.
2. Der Clayden-Effekt.

Noch könnte ein Phänomen als Gruppe 3 hinzugerechnet werden, wobei eine schwache Vorbelichtung dazu dient, die Empfindlichkeit der Platte zu steigern. Durch die sekundäre Belichtung nimmt die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers bei Vergrößerung der Belichtungszeit, bzw. der Lichtintensität, erst zu und später ab. Daß

man hierbei mit Solarisation zu tun hat, wurde von J. M. Eder [11]) angegeben: „Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisieren, als wenn sie intakt war.“

Ganz anders ist dies mit dem Herschel- und Clayden-Effekt, wobei durch die zweite über ein Belichtungsminimum (Schwellenwert) gehende Belichtung die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers *direkt* abnimmt. Unterhalb dieses Schwellenwertes findet keine Änderung der Entwicklungsfähigkeit statt.

Herschel-Effekt nenne ich das Phänomen, daß einige Lichtstrahlen den photographischen Effekt anderer Strahlen aufheben können.

Clayden-Effekt nenne ich das hiermit übereinstimmende Phänomen, das nur unterhalb einer kritischen Belichtung auftritt.

Claudet [12]) schreibt den Herschel-Effekt einer durch die zweite Belichtung bewirkten umgekehrten Reaktion zu, wodurch die Platte wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgelangt: „La surface sensible ainsi régénérée peut servir à nouveau et recevoir une image ainsi bien que si elle n'avait subi aucune insolation.“

R. W. Wood [13]) macht keinen Unterschied zwischen dem Herschel- und dem Clayden-Effekt und sagt von letzterem, daß es nur davon herrührt, daß bei der sekundären Belichtung die Platte an den Stellen der primären Belichtung ihre Empfindlichkeit verloren hat; [14]) später gab er eine andere Erklärung. [15]) L. Weber [16]) gibt eine Interpretation, wobei er die charakteristische Ursache des Phänomens vollkommen unberührt läßt.

Sowohl beim Herschel- wie beim Clayden-Effekt ist ebensogut als bei der Solarisation anzunehmen, daß durch die zweite Belichtung die entwickelbare Silberverbindung der ersten Belichtung übergeht in eine andere Sorte, welche unentwickelbar ist. E. Englisch [17]) sagt denn auch: „Sehr wahrscheinlich hat man nur mit Solarisationserscheinungen zu tun, so sehr diese Annahme bisher auch abgelehnt wurde“; J. M. Eder [18]) behandelt den Clayden-Effekt in seinem „Ausführlichen Handbuch der Photographie“ bei den Solarisationserscheinungen, betrachtet ihn also als damit verwandt.

Da der Beweis, daß man es hierbei mit Erscheinungen zu tun hat, die ihrem Wesen nach mit der Solarisation identisch sind, noch fehlt, kann man die Solarisation nicht in einer Weise definieren, daß diese Erscheinungen darin begriffen sind; es muß also, bevor kein näheres Studium dies ergibt, die von J. M. Eder gegebene Definition der Solarisation in Geltung bleiben.

Unter dem solarisierten Bilde verstehe ich das Bild, das aus dem solarisierten Bromsilber, d. h. demjenigen, welches eine Abnahme der Entwicklungsfähigkeit zeigt, besteht.

Beim Auftreten der Solarisationserscheinung wird eine polarisierte Kopie entstehen. Die beiden Begriffe Solarisation und Polarisation werden insoweit immer verwechselt, daß man unter einer solarisierten Kopie immer eine polarisierte versteht. Es ist einleuchtend, daß man dieses nur sagen kann bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten. Bei einer diffusen Belichtung kann man auf einer Platte Solarisation bekommen, ohne daß man von Polarisation reden kann.

Polarisation ohne Solarisation erhält man z. B. bei den Kontrakopien, bei den als Pseudo-Solarisation angegebenen Erscheinungen,[19]) bei Kopien, wobei das entwickelte Bild nicht als Lichtabsorbierer dient, sondern als Reflektor (Kollodium-Posisitive und Lippmannsche Photochromien), usw.

Solarisation ohne Polarisation tritt, außer im obengenannten Falle, wenn man keine Kopie hat, sehr wahrscheinlich auf bei den Lippmannschen Photochromien. Mir ist kein Fall bekannt, in welchem die Solarisation in der sogenannten kornlosen Emulsion bis jetzt konstatiert ist. Lüppo-Cramers[20]) Resultate, daß die Solarisation bei zunehmender Feinheit der Körner immer schwerer auftritt, schließt die Möglichkeit davon noch nicht aus. Bei einer Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums z. B. würde die Solarisation eine Verschiebung der Zenkerschen Blättchen über eine Distanz von $^1/_4\ \lambda$ verursachen, die keine Veränderung in der gegenseitigen Distanz der Schichten gibt: die Farbe wird also unverändert bleiben.

Macht man mittels desselben Verfahrens eine farblose Aufnahme, z. B. eine Reproduktion einer schwarzgrauweißen Platinotypie, dann wird sehr wahrscheinlich das Schwarz weiß erscheinen, während nicht gesagt ist, daß das Weiß schwarz werden wird, da nach S. R. Cajals[21]) Untersuchungen auch im Weißen eine lamellenartige Struktur angedeutet ist. Man würde also nicht mehr als eine partielle Polarisation bekommen können.

I. Die Bildform.

W. Abney[22]) beobachtete, daß bei kürzerer Belichtung der größere Teil der entwickelten Teilchen an der Oberfläche der Ge-

latineschicht liegt; erst bei zunehmender Belichtung befinden sie sich tiefer in der Schicht. R. Neuhauß[23]) und W. Scheffer[24]) haben mit mikroskopischen Präparaten von Querdurchschnitten der belichteten und entwickelten Emulsion dasselbe gezeigt.

K. Schaum und V. Bellach[25]) fanden, daß mit zunehmender Lichtintensität und Belichtungsdauer die Reduktion des Bromsilbers sich nach tiefer gelegenen Teilen hin ausdehnt. Man kann also die Schwärzungsunterschiede einer belichteten und entwickelten Kopie den Unterschieden in der Tiefenausbreitung des entwickelten Bromsilbers zuschreiben. Das Bild würde dann die nämliche plastische Form (Bildform) haben, wie sie bei dem Pigment-Gelatinedruck vorkommt, wobei der unlösliche Teil eine normale Kopie, der lösliche Teil eine polarisierte (monochrome Pinatypie) ist.

Schaut man eine belichtete, entwickelte, fixierte und getrocknete Platte bei reflektiertem Lichte an, dann sieht man an den Stellen größerer Schwärzung eine mattere Oberfläche als an den transparantesten Stellen.[26])

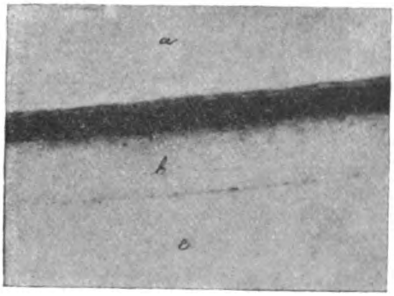
Nach K. Schaum und V. Bellach[27]) ist die Schwärzung einer photographischen Platte abhängig von der Größe und der Anzahl der Körner pro Volumeinheit in der Emulsion. Wenn man als Dicke der Volumeinheit diejenige einer einzigen Schicht Körner annimmt, so ergibt sich für die oberste Schicht aus dem Oberflächenglanz, daß dies wohl für die am schwächsten belichteten Stellen gilt, indem man hierbei die Glanzunterschiede der Oberfläche den Schwärzungsunterschieden entsprechend findet. An den anderen Stellen zeigt die Platte noch eine große Gradation, wobei man an der Oberfläche nur eine gleichmäßige Mattheit beobachtet. Also ist die Schwärzung einer photographischen Platte abhängig von der Größe und der Anzahl der Körner, welche pro Quadrateinheit der Oberfläche sich darunter befindet.[28]) Die Schwärzungsunterschiede einer einzigen Schicht spielen also eine mehr untergeordnete Rolle.

Warnerke[29]) gelang es im Jahre 1881 die Bildform zu isolieren. Er entdeckte, daß bei den damals üblichen Bromsilber-Gelatineplatten mit weicher Gelatine die mit Pyrogallol entwickelten Teile in lauem Wasser schwieriger löslich, also gegerbt sind. Auf gleiche Weise wie bei Kohlendruckpapier mit einfacher Übertragung behandelt, lieferten sie ihm ein Reliefbild.

Von P. H. Eykman und mir[30]) ist die Ursache dieses Phänomens der Oberflächenspannung der feuchten Gelatine zugeschrieben worden.

Sehr schön zeigt diese Wirkung der Oberflächenspannung sich bei einem Querdurchschnitt eines mikroskopischen Präparates von R. Neuhauß,[31]) womit er den Beweis von der lamellenartigen Struktur der Lippmannschen Photochromien lieferte. Hier kommt das Argument in Wegfall, daß der Entwickler oder die Belichtung nicht genug in die Tiefe durchgearbeitet hat (Figur 2).

c ist die Glasseite der Platte, *b* die Emulsion und *a* der Quecksilberraum. Die Belichtung hat stattgefunden in der Richtung $c \longrightarrow b$, die Entwicklung in der Richtung $a \longrightarrow b$. Obgleich die Belichtung der Emulsion auf der Glasseite wenigstens ebenso stark gewesen ist, wie an der freien Oberfläche, hat der Entwickler doch an dieser Seite nur einen Streifen von bestimmter Dicke entwickelt. Dann kommt ein Streifen, in welchem der Entwickler nichts reduziert hat;



Figur 2.

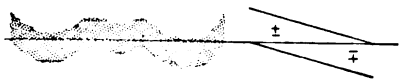
daß er wirklich bis an die Glasseite durchgedrungen ist, beweist die sehr geringe Entwicklung eines sehr dünnen Schichtchen an der Glasseite, wo eine sehr geringe Oberflächenspannung gewirkt hat.

Auch Röntgenstrahlen geben ein Oberflächenbild, trotzdem die Absorption in der Bromsilber-Gelatine dabei auf ein Minimum beschränkt ist. Die extra dick gegossenen Platten für Röntgenographie haben denn auch, wie experimentel dargetan und schon von mehreren Seiten bestätigt worden ist, keine Existenzberechtigung, und man muß die Vorzüglichkeit dieser Platten im Gebrauch mehr als eine Folge der guten Qualität der Emulsion betrachten.

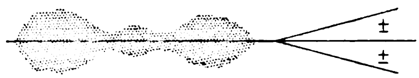
Demzufolge kann man eine Silberhaloid-Gelatineschicht auffassen als bestehend aus einer Reihe von Schichten, wovon die obere, d. h. diejenige, welche an der freien Oberfläche liegt, scheinbar die höchste und jede nächstfolgende tiefere eine geringere Lichtempfindlichkeit besitzt. Der Schwellenwert jeder einzelnen Schicht

nimmt also nach der Tiefe scheinbar zu; derjenige der oberen Schicht ist dem Schwellenwert der Platte selbst gleich. Wir werden diesen den „absoluten Schwellenwert", den der tieferen Schichten „den relativen" nennen.

Beim Erreichen des absoluten Schwellenwertes sieht man nach der Entwicklung, daß nicht alle Bromsilberkörner reduziert sind, worauf von K. Schaum und V. Bellach[33] hingewiesen wurde. Die ausgezeichneten mikroskopischen Präparate von Querschnitten der Emulsion von W. Scheffer[33] zeigen dasselbe für den relativen Schwellenwert der tieferen Schichten. Man kann sogar mit einem gewissen Betrag über den Schwellenwert belichten, bevor ein größerer Teil der Bromsilberkörner von einer einzigen Schicht entwicklungsfähig sind. Auch Lüppo-Cramer[34] entdeckte Ähnliches bei der Solarisation, bei der eine Anzahl Bromsilberkörner schon ihre Entwicklungsfähigkeit eingebüßt haben, während dies mit anderen noch nicht ganz der Fall ist. Hieraus geht also hervor, daß man in einer einzigen Schicht Bromsilberkörner verschiedener



Figur 3.



Figur 4.

Lichtempfindlichkeit hat. Die Ursache davon ist das Vorkommen von Bromsilberkörnern in verschiedenem Reifungszustande, deren Anwesenheit in der nämlichen Emulsion von J. M. Eder[35] und J. Plener[36] dargetan ist.

Obgleich die tiefsten Grenzen der Bildform in der Gelatine in Wirklichkeit also nicht scharf sein können, wollen wir dies doch der größeren Deutlichkeit der Vorstellung halber annehmen. In allen hiernach folgenden Abbildungen wird also vorausgesetzt, daß man mit Emulsionen zu tun hat, bei denen die Bromsilberkörner sich in gleichem Reifungszustande befinden. In diesem Falle kann unter gewöhnlichen Umständen eine in der Durchsicht normale Kontaktkopie dargestellt werden wie es in Figur 3 angegeben; weiter ist abgesehen worden von Unterschieden in der Größe und Form des Silberkornes, welche infolge der Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit des Entwicklers in den verschiedenen Schichten und der topographischen Lagerung der Körner vorkommen können. In der Figur ist neben der Durchschnittszeichnung die Bildform einer normalen Kopie graphisch dargestellt.

II. Die Bildform der polarisierten Kopie.

Die Bildform einer polarisierten Kopie könnte man sich, wie in Figur 4 im Durchschnitt und graphisch angegeben, vorstellen. Bei Kontaktkopie bekommt man dann eine Bildform, welche hinsichtlich des Originals den Berührungsoberflächen gemäß symmetrisch ist. Man hat dann ein Oberflächenbild. Dieser Fall ist nur vertreten bei der Katatypie und dem Silber-Pigment-Leimdruck, welche keine photographischen, sondern chemigraphische Verfahren vorstellen.

Bei einigen Kontrakopien wird erst eine normale Kopie gemacht, das entwickelte Bromsilber gelöst, die Platte diffus belichtet und danach noch einmal entwickelt. Es entsteht jetzt ein zweites Bild und keine gleichmäßige Schwärzung auf der Platte. Man hat dann unter jeder Quadrateinheit der Oberfläche verschiedene Quantitäten belichtetes Bromsilber, die entwickelt einen angemessenen Schwärzungsunterschied geben müssen.



Figur 5.



Figur 6.

Dieses zweite Bild hat eine andere Basis. Infolge der diffusen Belichtung wird dieses, von den geringen Absorptionsunterschieden abgesehen, überall ungefähr von der freien Oberfläche gleich weit entfernt sein. Man bekommt dann ein Tiefenbild, wie es Figur 5 im Durchschnitt und graphisch darstellt, wobei die Bildform ungefähr derjenigen des Originals gleichförmig sein wird.

Diese Bildform der polarisierten Kopie zeigt Übereinstimmung mit der bei Solarisation auftretenden.

W. Abney[37]) fand bei mikroskopischen Präparaten von Querschnitten von einer entwickelten Emulsion bei Solarisation, daß an der freien Oberfläche kleinere Körner liegen als in der Tiefe.

E. Englisch[38]) kommt auf Grund von seinen Fixierversuchen von solarisiert belichteten Platten zu dem Schluß, daß es bei Solarisation zwei Bilder gibt. „Auf Grund der beschriebenen Versuche dürfen wir als erwiesen ansehen, daß sich bei einer von der Intensität des wirkenden Lichts abhängigen Exposition anfangend, zwei verschiedene Veränderungen in der Bromsilber-Gelatine übereinander

lagern, eine normale und eine solarisierende."[39]) Mit dieser normalen Änderung wird noch nicht gemeint, daß dabei die Kopie normal ist.

Jenen Fixierversuchen aber ist von E. W. Büchner[40]) widersprochen worden. Wahrscheinlich ist dies Unterschieden im Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine zuzuschreiben.

J. M. Eder[41]) hält es für wahrscheinlich, daß man bei der Solarisation mit zwei übereinander gelagerten Bildern zu tun hat, welche in ihrer Substanz verschieden sind und betrachtet das solarisierte Bild als positiv, damit meinend „polarisiert".

Lüppo-Cramer[42]) weist darauf hin, daß unabhängig von der Belichtung von der Glasseite oder von der Emulsionsseite belichtet bei Solarisation an der freien Oberfläche ein spezifischer Unterschied besteht mit tieferen Schichten.

Bei zunehmender Belichtungszeit bzw. Lichtintensität nimmt die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers nach der Tiefe zu, zuletzt dermaßen, daß die Reduktion bei hinreichender Entwicklungsdauer sich bis an das Glas hinaus erstreckt, wie z. B. die mikroskopischen Präparate von W. Scheffer[43]) zeigen. Tritt die Solarisation ein, so wird dies zuerst geschehen an den scheinbar am meisten empfindlichen Schichten,[44]) d. h. an der freien Oberfläche; die Entwicklungsfähigkeit nimmt also von da an ab und bei zunehmender Belichtungsdauer bzw. Lichtintensität zieht sich dies immer mehr in die Tiefe. Man bekommt also eine Bildform, wie Figur 6 in Durchschnitt und graphisch angibt, woraus sofort zu ersehen ist, daß *das solarisierte Bild eine normale Kopie und ein Oberflächenbild ist.* Die Schwärzungskurve des solarisierten Bildes ist also positiv gerichtet.

Unter diesem Bilde befindet sich eine polarisierte Kopie mit *AB* als Basis und von dort an bis an das Glas liegt eine Schleierschicht, deren Schwärzung von der Dicke der gegossenen Schicht abhängig ist.[45])

Daß man bei Solarisation die Kopie doch polarisiert sieht, rührt davon her, daß die normale Kopie eine geringere Schwärzung zeigt als die polarisierte. Dies wird jedoch die Kontraste und den Detailreichtum mehr oder weniger aufheben.

In der Figur ist das solarisierte Bild mit feinerem Korne angegeben, um anzudeuten, daß die Schwärzung an dieser Stelle verringert ist.

Von Lüppo-Cramer[46]) wird noch eine merkwürdige Erscheinung an Jodsilber-Gelatine beschrieben, die jetzt vollkommen erklärlich ist und auf der sehr schnellen Abnahme der Entwicklungsfähigkeit des Jodsilbers bei der Solarisation hinweist, entsprechend der Solarisation bei Jodsilber-Kollodiumplatten (nasse Kollodiumverfahren), was von W. Abney[47]) zuerst angegeben wurde.

III. Die Solarisation bei mit Kaliumbichromat imprägnierten Bromsilber-Gelatineplatten.

Im Jahre 1880 wurde von Bolas[48]) angegeben, daß Bromsilber-Gelatineemulsionen mit Kaliumbichromat imprägniert besser polarisierte Kopien bei Solarisation gibt. Dies wurde von ihm als reine Forderung der Solarisationserscheinung betrachtet.

J. M. Eder und G. Pizzighelli[49]) schrieben die Wirkung des Kaliumbichromats der teilweisen Gerbung der Gelatine zu; die Solarisation spielt hierbei „eine ganz untergeordnete Rolle". Der Entwickler dringt nur in die ungegerbte Gelatine und wirkt an verschiedenen Stellen quantitativ ungleich. „Man bemerkt in der Tat daß ein nach Bolas' Methode entwickeltes Negativ ein mehr oder weniger stark gequollenes Relief zeigt und daß der Entwickler an gewissen Stellen ganz abgestoßen wird."

Diese Abstoßung ist nur oberflächlich merkbar und schließt nicht in sich, daß der Entwickler nicht in die gegerbte Gelatine hineindringt. Lange aufbewahrte Negative zeigen beim Besprühen mit Wasser ebenso diese oberflächliche Abstoßung, als ob die Gelatine fettig geworden wäre; nichtsdestoweniger nimmt die ganze Gelatineschicht Wasser auf.

Es ist auch undenkbar, wie über eine größere gegerbte Oberfläche eine so gleichmäßige Entwicklung in die Tiefe erfolgen könnte, wenn man nicht annimmt, daß der Entwickler durch die gegerbte Gelatine diffundiert. Das seitliche Eindringen des Entwicklers würde viel mehr Zeit verlangen, wie durch Kontrollversuche von teilweise mit Kollodium übergossenen Platten gezeigt werden kann.

Das Gerben beginnt an der Oberfläche und zieht sich bei zunehmender Belichtungsdauer resp. Lichtintensität mehr der Tiefe zu, wie die Kohledrucke zeigen. Der gegerbte Teil wird also mehr oder weniger zusammenfallen mit dem solarisierten Bilde, abhängig von der Konzentration der gebrauchten Kaliumbichromatlösung. Der größere Kontrast- und Detailreichtum des Bildes der polari-

sierten Kopie ist also nur der Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des solarisierten Bildes durch das Gerben der Gelatine zuzuschreiben.

IV. Der Schleier bei der Solarisation.

Während der Schleier bei normalen Kopien infolge zu langer Entwicklung oder Nachbelichtung mit dem Farmerschen Abschwächer[50]) entfernt werden kann, gelingt dies nicht bei den durch Solarisation polarisierten Kopien. W. Scheffer[51]) fand, daß die Wirkung des Farmerschen Abschwächers sich von Schicht zu Schicht — immer parallel mit der freien Oberfläche verlaufend — in die Tiefe hinzieht. Hinsichtlich der Darstellung der Bildform muß man also annehmen, daß diese abschwächende Wirkung sich erst auf das solarisierte Bild erstreckt, danach auf die polarisierte Kopie und zuletzt auf den Schleier, der dem Glase anliegt, so daß ein Wegnehmen des Schleiers ohne Angreifung des Bildes auf diese Weise nicht möglich ist. Einfache Übertragung der Emulsion und spätere Abschwächung nach Farmer würde hier den Weg zeigen.

Dies gilt auch von dem Schleier der mit Kaliumbichromat behandelten Bromsilber-Gelatineplatten.

Ungleichheiten in der Dicke der Emulsionsschicht, welche bei normalen Kopien, bei denen man es mit einem Oberflächenbild zu tun hat, von keinem Einfluß sind, außer bei sehr dünn gegossenen Emulsionen in den stärksten Lichtern, können bei der Solarisation sehr störend wirken, sowohl durch Schwärzungsunterschiede des Schleiers selbst, als bei dünn gegossenen Platten im Bilde selbst. Hiermit hat man also ein einfaches Mittel, bei dicker gegossenen Emulsionen die Gleichmäßigkeit der Gießung zu kontrollieren.

V. Theorie der verzögerten Entwicklung bei Solarisation.

Bis jetzt wurde allgemein angenommen, daß die Entwicklung von Einfluß ist auf das Erscheinen der Solarisation. Die Ursache ist nur der Verwirrung der Begriffe Solarisation und Polarisation zuzuschreiben. Man huldigte der folgenden Auffassung:

Je stärker der Entwickler ist und je länger man entwickelt, desto stärker tritt die Solarisation auf. Durch die Entwicklung hat man es in der Hand, die Solarisation nicht oder doch auftreten zu lassen.[52])

Durch Verringerung oder Neutralisierung des Alkaligehaltes des Entwicklers wird die Solarisation gehindert.[53]) Dasselbe bekommt man durch Zufügung von Bromkalium, was J. M. Eder[54]) angab, usw.

In allen diesen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Entwicklers verringert; es entwickelt sich erst eine normale Kopie, welche bei fortgesetzter Entwicklung umschlägt in eine polarisierte. Daß dieses wirklich nur diesem zuzuschreiben ist und nicht der Wirkung oder dem Fehlen der Agenzien in dem Entwickler, konstatierte ich beim Gebrauch eines gewöhnlichen Entwicklers (Rodinal 1 : 10) bei niedriger Temperatur, wobei völlig die gleiche Reihenfolge der Erscheinungen auftrat.

J. Precht[55]) gründete auf diese Erscheinungen die Theorie, daß die Polarisation eine Entwicklungserscheinung ist, welche nichts mit einer durch die Belichtung veränderten Konstitution des latenten Bildes in dem Bromsilber zu tun hat. Diese Auffassung zeigte sich nicht standhaft gegenüber der Kritik von J. M. Eder.[56])

Besieht man die Oberfläche einer solarisiert belichteten Platte, solange diese durch die verzögerte Entwicklung noch eine normale Kopie zeigt, schief in reflektierendem Lichte, so fällt sogleich auf, daß die Verteilung des entwickelten Bromsilbers an der oberen Schicht nicht übereinstimmt mit derselben der normalen Kopie, wie in Figur 3 augegeben ist: die Stellen größerer Schwärzung zeigen einen stärkeren Glanz als diejenigen von geringerer Schwärzung.

Von Lüppo-Cramer[57]) ist auf den Glanz solarisierter Oberflächen hingewiesen worden, es muß aber noch der Fall genannt werden, daß die Stellen geringerer Schwärzung einen stärkeren Glanz zeigen als diejenigen größerer Schwärzung,[58]) gerade umgekehrt als bei der normalen Kopie des solarisierten Bildes mit verzögerter Entwicklung. An der Oberfläche tritt also bei fortgesetzter Entwicklung keine Umwandlung auf, woraus hervorgeht, daß das Umschlagen des Bildes keine Oberflächenwirkung ist, sondern in der Tiefe stattfinden muß.

Die Schwärzung an einer willkürlichen Stelle kann bei fortgesetzter Entwicklung nicht ab-, sondern nur zunehmen. Das Umschlagen der Kopie geschieht also dadurch, daß die Stellen geringerer Schwärzung stärker in Schwärzung zunehmen als diejenigen von größerer Schwärzung. Notwendigerweise hat dies für einen Augenblick völlige Aufhebung des Bildes zur Folge, was auch zu konstatieren ist.

Das Umschlagen der Schwärzungszunahme ist nur der Anwesenheit größerer oder geringerer Quantitäten stärker entwickelbaren Bromsilbers in der Tiefe zuzuschreiben, und zwar in der Weise, daß unter einer Stelle stärkerer Schwärzung der normalen Kopie sich eine geringere Quantität entwickelbares Bromsilber befindet.

Man bekommt also hierbei wieder dieselbe Darstellung der Bildform von dem polarisierten Bilde bei Solarisation, wie Figur 6 angibt. *Die durch verzögerte Entwicklung erzeugte normale Kopie stellt sich demzufolge als das solarisierte Bild heraus*, welches infolge seiner geringeren oder ganz aufgehobenen Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers nur sehr schwache Schwärzungsunterschiede zeigen kann, wie die sehr weichen Bilder es auch zeigen.

Eine Veränderungr der Solarisation, d. h. der Substanz des solarisierten latenten Bildes, kann die verzögerte Entwicklung nicht zugeschrieben werden.

J. Prechts Entwicklungstheorie der Solarisation erweist sich also auch als in vollkommenem Widerspruch mit dieser Theorie der verzögerten Entwicklung bei Solarisation.

In dem Oberflächenglanz hat man also ein Mittel, um bei Solarisation zu kontrollieren, ob dieses oder jenes Agens auf die Substanz des latenten Bildes reagiert oder z. B. nur die Gelatine gerbt, wodurch verzögerte Entwicklung auftritt. So gelang es mir u. a. festzustellen, daß die von J. M. Eder[59]) angegebene Chromsäure und das von K. Schaum und W. Braun[60]) angegebene Ammoniumpersulfat, welche beide die Gelatine gerben, doch auf die Substanz des latenten Bildes bei Solarisation reagieren, wodurch diese zurückgeführt wird zu derjenigen des gewöhnlichen, latenten Bildes.

Noch eine andere merkwürdige Erscheinung ergibt sich hieraus.

Eine normal belichtete Platte zeigt an den Stellen, wo die größte Lichtintensität gewirkt hat, an der Oberfläche die erste Entwicklung;[61]) dasselbe gilt von den am längsten belichteten Teilen bei konstanter Lichtintensität. Über- oder Unterbelichtung ändert hieran nichts.

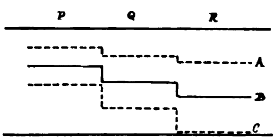
Bei fortgesetzter Entwicklung geschieht die Reduktion des Bromsilbers nach den tieferen Schichten zu am schnellsten an denselben Stellen, welche am intensivsten belichtet sind. Was für die Oberfläche gilt, gilt also auch für alle Schichten in der Tiefe.

Hat die intensivste Belichtung Solarisation zur Folge, welche z. B. die Entwicklungsfähigkeit der Bromsilberkörner an der Oberfläche ganz aufhebt, so kann diese erste Entwicklung nicht mehr konstatiert werden. Das Erscheinen der normalen Kopie bei verzögerter Entwicklung bewirkt jedoch, daß die schnellste Zunahme der Reduktion in die Tiefe an den am intensivsten belichteten Teilen bestehen bleibt.

Zum Überflusse beweist dies noch die Unmöglichkeit einer Mitwirkung der Gerbung durch das frei gewordene Brom beim Zustandekommen der Solarisation in Bromsilber-Gelatine.[62])

Dieser Unterschied in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entwicklungsreaktion nach der Tiefe zu kann zur Folge haben, daß die normale Kopie durch verzögerte Entwicklung sowohl nur das solarisierte Bild enthält, als einen Teil des nicht solarisierten Bromsilbers, d. h. von dem später sich bildenden polarisierten Bilde.

Es seien in Figur 7 *A*, *B* und *C* die Tiefen, bis zu welcher sich die Entwicklungsreaktion während dreier aufeinanderfolgender Zeitpunkte bei der Hervorrufung sich erstreckt hat, wovon *B* zusammenfällt mit der Grenzlinie zwischen dem solarisierten und dem nicht solarisierten Teile.



Figur 7.

Es seien weiter *P*, *Q* und *R* drei Stellen mit steigender Intensität der Belichtung; dann sieht man, daß senkrecht unter *R* die Reaktion zuerst die totale Entwicklung der Emulsionsdicke erreichen wird. Eine eventuell vor diesem Zeitpunkte schon angefangene Entwicklung einer dünnen Schicht gegen das Glas kann außer Betracht bleiben. An allen diesen Zeitpunkten wird eine normale Kopie bestehen bleiben.

Die normale Kopie des solarisierten Bildes allein wird also nur innerhalb einer bestimmten Entwickungszeit erhalten.

VI. Die Sabatiersche Polarisation.

Läßt man während der Entwicklung einer Platte Licht zutreten, so können dabei drei verschiedene Erscheinungen vorkommen:

1. Bei sehr schwachem Lichtzutritt zeigt die Platte in dem Entwickler eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit.

2. Bei stärkerem Lichtzutritt verschwindet das Bild teilweise und man erhält eine mehr oder weniger dünn verschleierte Platte,

mit einer teilweise normalen und teilweise polarisierten Kopie, welche großen Widerstand zeigt gegen weitere Entwicklung.

3. Bei noch stärkerem Lichtzutritt polarisiert die Kopie.

Man bekommt hierbei also scheinbar einen Verlauf der Erscheinungen der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers, welcher demselben bei kontinuierlicher Belichtung analog ist.

Die Polarisation durch starken Lichtzutritt während der Entwicklung nenne ich die Sabatiersche Polarisation.

J. M. Eder[63]) beschreibt dieses Phänomen in seinem Standartewerk wie folgt:

„Sabatier beobachtete, daß ein negatives Bild auf einer nassen Kollodionplatte sich in ein Positiv verwandelt, wenn während der Entwicklung plötzlich das Tageslicht darauffällt. Das Negativ hört sofort auf, sich weiter zu entwickeln, es kehrt sich um und nach kaum einer Minute geht es in ein vollständiges Positiv über. De la Blanchère, sowie Rutherford und Seely machten dieselbe Beobachtung.

Seely gab dafür zuerst in der Sitzung der amerikanischen Gesellschaft vom 9. Januar 1850 eine sehr treffende Erklärung, welche das ganze Phänomen verständlich macht. Der Beginn der Entwicklung ist oberflächlich und nur dort, wo das Licht einen Eindruck hinterlassen hat. Über die belichteten Teile legt sich ein Häutchen von metallischem Silber, welches halb undurchsichtig ist, so daß, wenn die Platte dem zerstreuten Lichte ausgesetzt wird, das bereits abgelagerte Silber als Schutz dient, während an anderen Teilen die Schicht frei liegt, um den neuen Eindruck des Lichtes aufzunehmen. Da der Eindruck kräftiger ist als der erste, so findet die Entwicklung daselbst statt, d. h. in dem Schatten.

H. W. Vogel gibt eine ähnliche Erklärung, er sagt, daß das ins Dunkelzimmer dringende Licht die noch unbedeckten Jodsilberteile sofort sehr kräftig affiziert, während die mit Silberniederschlag bereits bedeckten, durch diesen geschützt, nicht angegriffen werden. Das Resultat ist, daß sofort in dem Schatten eine äußerst energische Entwicklung beginnt, die natürlich eine Umkehrung des Bildes bewirken wird, falls das in die Dunkelkammer gefallene Licht nur hinreichend intensiv und die vorhergegangene Entwicklung nicht sehr kräftig war."

F. E. Nipher[64]) beschreibt denselben Prozeß, wobei E. Englisch[65]) bemerkte: „Nipher hat gezeigt, daß die Umkehrung gut nur dann eintritt, wenn die Lichtquelle für die Nachbelichtung in-

tensiv genug ist und das ist sein bleibendes Verdienst; . . ." Aus obenstehendem Zitat geht deutlich hervor, daß man dieses Verdienst auch nicht F. E. Nipher zuschreiben kann, da H. W. Vogel im Jahre 1870 schon darauf hingewiesen hatte.

V. Schumann[66]) teilte mit, daß cyaninhaltige Bromsilber-Gelatineplatten sehr gut polarisieren, wenn man die Platte während der Entwicklung einige Minuten einem kräftig roten oder gelben Lichte aussetzt.

Aus den von mir gemachten Versuchen ging hervor, daß starke Belichtung nach vorgerückter Entwicklung, d. h. wenn das Bild fast seine stärksten Kontraste und Detailreichtum zeigte, schlecht kontrollierbare Resultate gab.

Wurde die Platte so lange entwickelt, bis bei auffallendem Lichte der Dunkelzimmerbeleuchtung das Bild detailliert erschienen war und danach dem direkten Tageslicht ausgesetzt wurde, dann bekam man viel bessere Resultate. Erst nach dem Fixieren war die Polarisation in der Durchsicht zu konstatieren.

Vor dem Fixieren zeigte die Platte in Aufsicht das Bild noch als normale Kopie, einer solarisiert belichteten und entwickelten Platte ähnlich. Bei der Exposition am Tageslicht sieht man die normale Kopie an den Stellen geringster Schwärzung noch ein wenig zunehmen, wonach dies, soweit direkt zu beobachten ist, aufhört.

Diese Erscheinung weist darauf hin, daß die Polarisation nicht nur der von Seely und H. W. Vogel gegebenen Erklärung zuzuschreiben ist.

Um zu untersuchen, in wieweit bei der Polarisation die kopierende Wirkung durch das schon entwickelte Bild mitwirkt, habe ich den Rat von P. H. Eykman befolgt und die sekundäre Belichtung von der Glasseite gemacht.

Die belichtete und kurz entwickelte Platte wurde kurz nach dem Erscheinen des Bildes in dem Entwickler mit einem Stück undurchsichtigen schwarzen Papieres bedeckt, das überall glatt gegen die Emulsion angedrückt wurde, um Blasen zu vermeiden, wodurch ungleiche Entwicklung bewirkt wurde, und später an der Glasseite dem direkten Tageslicht ausgesetzt. Da die im Papier aufgesaugte Quantität Entwickler gering ist und die Temperatur unter der normalen war, wurde zur Beschleunigung die Platte darauf im Dunkelzimmer wieder in den Entwickler zurückgebracht, unter sorgfältiger Vermeidung von Lichtzutritt an der Vorderseite. Nach dem Fixieren erschien eine polarisierte Kopie.

Hieraus folgt also, daß die Kopierung des entwickelten Bildes beim Zustandekommen der Polarisation höchstens eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Dies kann nur einer Aufhebung der weiteren Entwicklungsfähigkeit des entwickelten Bildes und einer Zunahme der Entwicklungsfähigkeit des darunter liegenden Bromsilbers oder einer geringeren Zunahme in der Schwärzung des entwickelten Bildes und einer stärkeren des darunter liegenden Bromsilbers zugeschrieben werden. Man bekommt also hier wieder zwei Bildformen, die sich untereinander lagern: oben eine normale Kopie mit geringerer Schwärzung, darunter eine polarisierte mit größerer Schwärzung, übereinstimmend mit derjenigen der polarisierten Kopie bei Solarisation (Figur 6).

Anmerkungen.

1) Wurde in holländischer Sprache der „Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Wis- en Natuurkundige Afdeeling", eingereicht.

2) Michalke, Phot. Mitt. **1890.** 262; **1894.** 53. — A. Miethe, Zur Aktinometrie astronomischer Fixsternaufnahmen. Inaugur.-Diss. Göttingen 1889. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 48; **1898.** II. 3. — H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1894.** II. 65. — W. Abney, Proc. Roy. Soc. London 1893. **54.** 143. — Diese Zeitschrift 1907. **V.** 382. — Phot. Korresp. **1899.** 109.

3) P. A. **58.** 107.

4) Compt. rend. 1880. **90.** 1447; **91.** 199. — Moniteur de la Phot. **1880.** 144. — Beibl. zu d. Ann. d. Phys. **1880.** 615. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 306: **1898.** II. 78.

5) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1894.** II. 78.

6) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 302; **1898.** II. 72; **1902.** III. 111.

7) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 78.

8) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 74.

9) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 79.

10) J. M. Eder, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, mathem.-naturw. Klasse **CXIV.** IIa. Juli 1905. — Diese Zeitschrift 1905. **III.** 350. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 296.

11) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 74.

12) Ann. d. Chim. et Phys. 1848. 3. série. **XXII.**

13) Astrophys. Journal 1903. **XVII.** 361.

14) Phot. Wochenbl. **1900.** 21. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900.** 532. — Diese Erklärung könnte man auch ebensogut von der Solarisation geben, worüber J. M. Eder (Handb. d. Phot. **1898.** II. 72) schon bemerkt: „Die fortgesetzte Lichteinwirkung hebt hierbei scheinbar die angefangene auf."

15) Astrophys. Journ. 1903. **XVII.** 361.

16) Camera Obscura **1901.** 515.

17) Diese Zeitschrift 1904. **II.** 40.

18) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 312; **1903.** III. 834.

20) Phot. Korresp. **1905.** 254. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 146.

21) Diese Zeitschrift 1907. **V.** 222.

22) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 102.

23) W. A. 1898. **65.** 164.

24) Phot. Chronik **1904.** 366. — Phot. Rundschau **1904.** 121.

25) Phys. Ztschr. **1902.** 4. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 819.

26) Die Ursache kann sowohl dem Unterschiede in der Größe der Silberkörner, die direkt unter der Oberfläche liegen, als dem Unterschiede in der Zahl derselben zugeschrieben werden. Mikroskopische Untersuchungen der dünneren Stellen des Bildes zeigen mehr einen Unterschied in der Zahl der entwickelten Körner, wovon die Schwärzung abhängig ist.

27) Phys. Ztschr. **1902.** 181. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 819.

29) Phot. Archiv **1881.** 85 u. 119. — Phot. Mitt. **18.** 65, 98 u. 235. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 106 u. 108.

30) D. A. 1907. **22.** 119.

31) W. A. 1898. **65.** 164.

33) Phot. Rundschau **1907.** 65. — Phot. Korresp. **1907.** 233.

34) Phot. Korresp. **1905.** 254. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 144.

35) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 64. — Phot. News **1883.** 81.

36) Phot. Korresp. **1882.** 306.

37) Journ. of the Camera Club **1897.** 177. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 394.

38) Phys. Ztschr. **1900.** 62. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 79.

39) Archiv f. wiss. Phot. 1900. **II.** 260.

40) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905.** 385.

41) Diese Zeitschrift 1905. **III.** 340. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 287.

42) Phot. Korresp. **1903.** 494.

43) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907.** 31.

44) Durch die Oberflächenspannung, viel weniger durch den Unterschied in der Lichtabsorption in den Schichten, welche z. B. bei Röntgenstrahlen, besonders wenn diese sehr hart sind, nicht mehr zu beobachten ist.

45) Der Schleierstreifen ist natürlich nur in dem Falle von der Dicke der gegossenen Schicht abhängig, wenn die Entwicklung lange genug durchgeführt wird. Bei zu kurzer Entwicklungsdauer reicht die Reduktion nicht bis ans Glas.

46) Ich möchte diese Erscheinung, welche die Bildform der Kopie bei Solarisation bestätigt, hier wiederholen: „Eine auffallende Erscheinung beobachtete ich endlich noch bei einem *Solarisierungsversuch* mit Jodsilbergelatine. Unter einem Negativ ergaben die Platten in drei Sekunden bei diffusem Tageslicht ein ausexponiertes Bild. Eine sechs Stunden lang unter demselben Negativ belichtete Platte schien sich in Amidolpottasche, in welcher sie neben der drei Sekunden belichteten Platte entwickelt wurde, zuerst gar nicht zu reduzieren, während das kurz exponierte schon in allen Einzelheiten erschienen war. Nach einiger Zeit merkt man indes, daß auch auf der überbelichteten Platte ein Bild vorhanden ist; dasselbe sitzt nur in den

tieferen Schichten, allerdings als normales Diapositiv, d. h. noch nicht solarisiert, während in der Aufsicht erst nach längerer Entwicklung etwas zu sehen ist. Beim Fixieren merkt man deutlich, daß *in der obersten Schicht* der lange belichteten Platte kein Bild vorhanden ist, indem nach kurzem Fixieren das Bild auch in der Aufsicht kräftiger wird, offenbar weil das unreduzierte Jodsilber der obersten Schicht weggenommen wird." (Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 46. — Diese Zeitschrift 1903. **I.** 17.)

47) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 77.

48) J. M Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 115. — Phot. News 1880. **24.** 304.

49) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 115.

50) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 115.

51) Brit. Journ. of Phot. **1906.** 964. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907.** 26.

52) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 114.

53) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 827. — Phot. Korresp. **1902.** 566 u. 620.

54) J. M. Eder, Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. **1883.** 247.

55) Phot. Wochenbl. **1902.** — Phys. Ztschr. **1902.** 426.

56) Phot. Korresp. **1902.** 570.

57) Phot. Korresp. **1903.** 494. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme. 1907. 142.

58) Die Unterschiede sind geringer als bei der normalen Kopie unter gewöhnlichen Umständen. Schon sehr schnell zeigt die Platte über die ganze Oberfläche den Glanz.

59) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 828. — J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge z. Photochemie **1904.** II. 168. — Phot. Korresp. **1902.** 645 u. 703. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 20.

60) Phot. Mitt. **1902.** 224.

61) S. E. Sheppard und C. E. K. Mees (diese Zeitschrift 1905. **III.** 356) sagen, daß die Entwicklung bei den intensivst belichteten *Körnern* anfängt. Dies ist nicht ganz richtig. Bei den Unterschieden im Reifungszustande des Bromsilbers in einer und derselben Emulsion werden bei derselben Belichtung diejenigen Körner zuerst entwickelt, welche sich im höchsten Reifungszustande befinden. Besser ist es also, zu sagen, daß die intensivst belichteten Stellen zuerst entwickelt werden.

62) Wie die Gerbungstheorie, zuletzt von E. Englisch abgeändert und verteidigt, annahm.

63) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 82.

64) Trans. Acad. of Science of St. Louis **19.** 6 u. 9; **11.** 4.

65) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 80.

66) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 391. — Americ. Ann. Phot. **1897.** — Phot. Chronik **1897.** 91.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Untersuchungen über den langwelligen Teil des Baryumspektrums.

Von Victor Hoeller.

Seit den ersten Anfängen der Spektralanalyse vor etwa 50 Jahren hat sich mit der Entwicklung der Technik auf diesem Arbeitsfelde die Kenntnis der Spektra von Elementen wie Verbindungen unaufhörlich erweitert. Da anfangs nur mit dem Auge beobachtet wurde, war nur der sichtbare Teil des Spektrums der Untersuchung zugänglich, und die Bestimmung der Lagen der einzelnen Linien äußerst ungenau. Die Einführung der Photographie bedeutete daher in doppelter Hinsicht einen Fortschritt. Wegen der chemischen Wirksamkeit der kurzen Wellen konnte auch der ultraviolette Teil des Spektrums in den Bereich der Beobachtungen gezogen werden, und dann gestattet die Photographie eine weit größere Genauigkeit bei Bestimmung der Lagen der Linien und damit der Wellenlängen. Mit Vervollkommnung der spektroskopischen Apparate, besonders der Gitter, wurde daher eine sehr genaue Untersuchung der Linien- wie der Bandenspektra möglich, so daß heute die Spektra der Elemente sowie mancher Verbindung bis auf den langwelligen Teil bekannt sind. Nachdem jetzt aber gute Platten existieren, die auch für die Strahlen dieses Bereiches empfindlich sind, muß diese Lücke ausgefüllt werden. Im Bonner Institut hat man mit dieser Arbeit begonnen, und die langwelligen Teile der Spektra von Fe, Ca, Sr bereits untersucht, denen sich nun das Ba anschließt.

Die langwelligen Teile der Spektra sind im allgemeinen ohne großes Interesse, wenigstens gilt dies für die Linienspektra, da hier nur wenige Linien liegen, und die charakteristischen Gruppen sich durchweg bei kurzen Wellenlängen finden. Für die Bandenspektra aber ist es anders; wie bei Ca und Sr sind auch bei Ba charakteristische Banden im langwelligen Teile des Spektrums längst bekannt, aber noch nicht genauer untersucht.

Die genaue Messung der Banden hat in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gefunden, seit durch die Deslandresschen Gesetze wenigstens angenähert ein Einblick in ihre Struktur ermöglicht ist. Diese Gesetze besagen bekanntlich:

1. Banden bestehen aus Serien von Linien, deren Schwingungs-

zahlen eine arithmetische Reihe bilden und folgender Gleichung folgen:

$$N = a \pm b n^2,$$

wo a die Schwingungszahl des Kopfes, b eine zu bestimmende Konstante bedeutet und n von 0 an die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

2. In den meisten Banden sind mehrere nahezu identische Serien vorhanden, wobei die Zahl der Serien die gleiche ist für alle Banden, welche derselben Substanz angehören.

3. Die Köpfe der Banden bilden Serien, welche ähnlich angeordnet sind wie die Linien, d. h. sie folgen einer Gleichung:

$$N = a \pm b n^2.$$

Wie bereits angedeutet ist, stellen diese Gesetze die Struktur der Banden nicht genau dar. Kayser und Runge wiesen 1889 zuerst hierauf hin. Sie gelangten zu dem Resultate, daß die Formel die 50—60 ersten Linien jeder Serie gut darstellt, dann aber Abweichungen auftreten in dem Sinne, daß die Liniendistanz allmählich kleiner wird als die Gleichung es verlangt. In gleicher Weise konnten das II. und III. Gesetz von Deslandres durch Kayser und Runge als nicht ganz zutreffend erwiesen werden. Thiele fand dann, daß der Abstand der Linien nur bis zu einem Maximum wächst, dann abnimmt, so daß die Banden schließlich wieder in einer Kante auslaufen. Diese Stelle nennt Thiele im Gegensatz zum Kopf den Schwanz der Serie. King gelang es 1901 durch sehr langes Exponieren, die Schwänze der 3. Cyanbandengruppe zu photographieren. Die Arbeiten von Jungbluth 1904 und Leinen 1905 stützen die Vermutungen Thieles. Jede genaue Untersuchung einer Bande trägt zu dem Material bei, auf welches einmal eine richtige Theorie der Bandenstruktur aufzubauen sein wird.

In den meisten Fällen, wo bisher Banden im Bogen oder in der Flamme beobachtet worden sind, ist es zweifelhaft geblieben, ob sie zu dem betreffenden Metalle oder zu einer Verbindung, z. B. dem Oxyd gehören. Es ist zu erwarten, daß man auch darüber eine Entscheidung wird treffen können, wenn genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt. Denn Metallbanden werden vermutlich anders gebaut sein als Verbindungsbanden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu der ich die Anregung Herrn Prof. Kayser verdanke, besteht nun darin, den langwelligen Teil des Ba-Spektrums zu photographieren und zu untersuchen,

nach welchen Gesetzen die hier auftretenden Banden angeordnet sind. Sie wird daher im Sinne der beiden oben behandelten Fragen einen Beitrag zur Entwicklung unserer Kenntnisse bringen.

Frühere Untersuchungen über das Ba-Spektrum.

In der Literatur liegen verschiedene Angaben über das Spektrum des Baryums vor. So bezeichen schon Kirchhoff und Bunsen in einer ihrer ersten Arbeiten (1860) das Ba-Spektrum als das verwickeltste unter den Spektren der Alkalien und alkalischen Erden. Die von ihnen angefertigte Zeichnung zeigt zwei sehr starke (charakteristische) grüne Linien und mehrere andere Linien oder Streifen über das Spektrum verteilt. Auch Mitscherlich erwähnt (1862) die beiden grünen Linien und einen breiten Streifen im Roten. Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt er zu dem Schlusse, daß das Spektrum aus dem des Metalls und seines Oxyds zusammengesetzt ist. In den Annales de Chimie (1864) geben Christofle und Beilstein eine Photographie des Baryum- und Phosphorspektrums und weisen auf die analoge Anordnung der Hauptlinien im Grünen hin. Die von ihnen beobachteten Linien stimmen mit den von Kirchhoff überein. Huggins erhält das Ba-Spektrum durch Funken zwischen Elektroden aus einem Baryumamalgam. Er findet es sehr schön, da die Linien, wie er sagt, sehr scharf und intensiv seien. Liveing und Dewar haben einige Ba-Linien umkehren können. Ciamician zeigt, daß die Spektra von Ca, Sr, Ba homologe Liniengruppen besitzen, deren Wellenlängen vom Ca zum Ba also mit dem Atomgewichte zunehmen. Eder und Valenta bringen das Chlorid und Nitrat des Baryums in der Bunsenflamme zum leuchten. Die von ihnen beobachteten und gemessenen Banden schreiben sie alle dem Oxyd oder Chlorid zu. Lehmann photographiert mittels selbst sensibilisierter Platten das ultrarote Spektrum des Baryums und findet es sehr linienreich; Banden hat er nicht beobachtet. Sehr schöne Photographien des Ba-Spektrums mit Wellenlängenskala finden sich im Atlas der Emissionsspektra von Hagenbach und Konen. Als Lichtquelle diente $BaCl_2$ im Kohlebogen, in der Leuchtgassauerstoffflamme und zwischen einer Funkenstrecke. Die letzten spektroskopischen Angaben über das Ba finden sich bei Olmstedt. Er untersucht die Verbindungsspektra von Ca, Sr, Ba in der Leuchtgassauerstoffflamme und findet beim Ba vom

Gelben bis ins Ultraviolett eine Menge von Banden, die er bis auf 0,1—0,01 A genau mißt.

Messungen des Linienspektrums existieren von Kirchhoff, Huggins, Thalén, Lecoq, Lockyer (namentlich der Linien zwischen 3900 und 4500 A) und Kayser und Runge. Am umfangreichsten und genauesten sind die Messungen der beiden letztgenannten Spektroskopiker. Sodann verdienen noch zwei neuere Messungen roter Ba-Linien Erwähnung: die von Heinrich Hermann und Hans Lehmann.

Wie aus der Literatur hervorgeht, sind besonders über das Bandenspektrum des Baryums im Orangen und Roten bis jetzt nur wenig genaue und umfangreiche Messungen vorgenommen worden. Es wurde dies überhaupt erst möglich, seitdem Platten hergestellt werden konnten, die auch im Roten eine größere Empfindlichkeit besitzen. Da diese Platten sich aber nur einige Tage hielten, bot auch jetzt die Photographie von den *D*-Linien aufwärts immer noch Schwierigkeiten, bis es in jüngster Zeit der englischen Firma Wratten and Wainwright gelungen ist, Platten herzustellen, die bis $\lambda = 8000$ A empfindlich sind und diese Empfindlichkeit längere Zeit behalten. Die vorliegende Arbeit wird daher die Kenntnis des Ba-Spektrums wesentlich erweitern.

Eigene Untersuchungen, Apparate und Methode.

Der vorliegenden Arbeit liegen 2 Photographien zugrunde. Beide wurden hergestellt an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 3,91 mm der Platte 10 A kommen. Die Aufstellung dieses Gitters ist die von Abney zuerst angegebene, bei der Gitter und Kamera auf einem Kreise diametral gegenüber stehen und unbeweglich sind, während der Spalt auf der einen Hälfte dieses Kreises, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters also gleich 6,6 m ist, mittels Rollen verschoben werden kann. Als Lichtquelle benutzte ich den galvanischen Bogen zwischen homogenen Kohlestäben, der bei einem Strome von 220 Volt nach Einschaltung von Widerständen mit einer Stromstärke von 6—8 Ampère brannte. Die untere positive Kohle versah ich mit einer etwa 3 mm weiten Bohrung, in welche $BaCO_3$ eingestampft wurde. Hierdurch erhielt ich für 10—20 Minuten eine schöne hellgrüne Baryumflamme. Nahm die Färbung ab, so ersetzte ich die

positive Kohle durch eine in gleicher Weise präparierte. Mittels einer Linse wurde das Bild des Bogens in natürlicher Größe auf den Spalt entworfen. Die Linse wurde so aufgestellt, daß stets nur das vom Rande des Bogens kommende Licht auf den Spalt gelangte, da hier die Grünfärbung am intensivsten war. Beim Anzünden des Bogens wurde der Spalt vollständig abgeblendet, um zu verhindern, daß direktes Licht der glühenden Kohle auf die Platte fiel. Aus diesem Grunde war auch die Benutzung einer selbstregulierenden Bogenlampe ausgeschlossen.

Da auf die eine Platte das Ba-Spektrum von etwa 5800—7000 A photographiert wurde, mußten hier die sich überlagernden violetten Strahlen des Spektrums II. Ordnung mittels eines Lichtfilters unschädlich gemacht werden. Als solches benutzte ich eine etwa 1 cm dicke Schicht einer konzentrierten Kaliumdichromatlösung. Eine solche Schicht absorbiert vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 5200 A, so daß man bei Anwendung dieses Filters das Spektrum I. Ordnung bis zur Wellenlänge 10000 A ungestört photographieren kann.

Als Vergleichsspektrum wurde der ultraviolette Teil des Eisenspektrums II. Ordnung benutzt, da für die Wellenlängen von 4500 A nach längeren Wellen hin noch keine Messungen vorlagen, die der jetzt zu fordernden Messungsgenauigkeit entsprachen. Eine Quarzlinse diente bei den Eisenaufnahmen als Lichtfilter. Bei der Aufnahme des Ba-Spektrums wurde die ganze Platte belichtet, das Vergleichsspektrum dagegen wurde durch Vorschieben einer Blende auf die obere Hälfte der Platte beschränkt. Die Expositionsdauer mußte bei der Aufnahme des Ba-Spektrums auf 6—8 Stunden ausgedehnt werden, da sonst die feinen Bandenlinien nicht deutlich genug auf der Platte sichtbar wurden. Bei der Aufnahme des Eisenspektrums genügte eine Expositionszeit von 4 Minuten.

Photographiert wurde auf die oben erwähnten rotempfindlichen Platten. Entwickelt wurde bei vollständiger Dunkelheit mit Agfa-Glyzerin-Entwickler. Nach 10 Minuten langer Entwicklung und dem Fixieren in unterschwefligsaurem Natron erhielt ich glasklare Platten, die auch die schwächsten Linien deutlich wiedergeben. Durch Vergleich mit einem in derselben Stellung aufgenommenen Spektrum des Kohlebogens konnte ich konstatieren, daß von diesem nichts auf meiner Photographie des Ba Spektrums zu sehen war.

Meßmethode: Zum Ausmessen der Platten benutzte ich die nach Prof. Kaysers Angabe von Wolz in Bonn konstruierte Teil-

maschine. Die Schraube hat eine Ganghöhe von $^1/_3$ mm, $^1/_{1000}$ einer Umdrehung ist ablesbar, so daß die Maschine $^1/_{3000}$ mm zu messen gestattet. Eine besondere Korrektion ist nicht erforderlich. Das Messen der Aufnahmen geschah nach der von Prof. Kayser angegebenen Methode, wobei zur Erzielung größerer Genauigkeit und zur Eliminierung des kleinen periodischen Fehlers der Schraube jede unabhängige Messung das Mittel aus 4 Einstellungen an verschiedenen Stellen desselben Schraubenganges ist. Das Mikroskop der Teilmaschine gibt eine zehnfache Vergrößerung; zum Einstellen hat es ein Fadenkreuz und mehrere parallele Fäden. Ich benutzte stets das Fadenkreuz, wobei Eisen- und Baryumlinien in gleicher Höhe gemessen werden. Zum Heraussuchen der Normalen benutzte ich den Atlas des Eisenspektrums von Kayser und Runge, die zugehörigen Wellenlängen entnahm ich den Kayserschen Normalen von 1903. Aus den Abweichungen der gemessenen Normalen und den Wellenlängen der Kayserschen Tabelle wurde eine Korrektionskurve konstruiert, nach der die gemessenen Wellenlängen korrigiert wurden. Das Mittel aus zwei solchen Messungen wurde als endgültiger Wert angenommen.

Die angewandte Meßmethode hat allerdings eine Ungenauigkeit im Gefolge; denn die Koinzidenz einer Linie I. Ordnung mit der ihr entsprechenden II. Ordnung ist nicht vollkommen, ein Fehler, der von den nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters herrührt. Eine weitere Fehlerquelle für einige Linien liegt darin, daß sie so schwach sind, daß sie wohl unter der Lupe, nicht aber unter dem Mikroskop der Teilmaschine gesehen werden können. Ich mußte daher diese Linien unter der Lupe mit einer Nadel anpunktieren und das Fadenkreuz auf diesen Punkt einstellen. Von den so verursachten Fehlern abgesehen wird die Ungenauigkeit der Messungen nicht mehr als 0,008 A betragen.

Aussehen und Charakteristik des Spektrums.

Bei oberflächlichem Betrachten meiner Photographie des Ba-Spektrums scheint es, als ob sie nur ein Linienspektrum enthalte.

Aber bei genauerem Hinschauen und besonders unter der Lupe zeigt sich die Platte von einer Unzahl schwacher teils sehr feiner teils ganz verschwommener Linien übersät, die bald ein dichtes Gewirr bald Lichtungen bilden. Eine regelmäßige Anordnung wie

bei den kanellierten Spektren ist nicht zu erkennen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob zahllose aufgelöste Banden und Serien regellos übereinander gelagert seien. Es zeigt sich aber insofern eine Regelmäßigkeit, als die meisten Linien in Paaren angeordnet sind. Besonders schön und klar, ohne von irgendwelchen anderen Linien überlagert zu sein, treten diese Paare hinter den D-Linien nach der langwelligen Seite des Spektrums hin auf. Die Linien dieser Paare sind alle von fast gleicher Intensität und unter dem zehnfach vergrößernden, die Intensität also zehnfach verkleinernden, Mikroskope der Teilmaschine noch eben sichtbar. Die Ausmessung dieser Paare hat ergeben, daß sie als 2 Linienserien einer nach Rot abschattierten Bande aufzufassen sind und zwar so, das jedesmal die rechte Linie eines Paares zu der einen, die linke zu der anderen Serie gehört. Die Gesetzmäßigkeit, die die Linien einer Serie verbindet, besteht darin, daß ihre Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe II. Ordnung bilden und durch die Deslandressche Formel $N = a - b\,n^2$ darstellbar sind. Da der erste Teil der beiden Linienserien mit den Köpfen von einem Gewirr unzähliger feiner Linien überlagert ist, war es mir nicht möglich, die Serien bis zu den Köpfen zu verfolgen. Ich mußte daher die Ordnungszahl n der Formel durch Rechnung bestimmen. Die aus je 3 Gleichungen erhaltenen Werte für n waren um 0,02 bzw. 0,04 von einer ganzen Zahl verschieden; ich nahm für n die nächstliegenden ganzen Zahlen und berechnete jetzt aus 2 Gleichungen die Konstanten a und b. In Tabelle II sind unter A_1 und A_2, die durch Messung erhaltenen Werte der Schwingungszahlen mit den durch Rechnung erhaltenen zusammengestellt. Die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben; $\frac{1}{\lambda} 10^8$ bedeutet demnach die Schwingungszahl für 1 cm, d. h. die Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich um 1 cm fortpflanzt. In der ersten Kolonne der Tabelle II stehen die Ordnungszahlen der Linien nach Serien geordnet, in der letzten Kolonne finden sich die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Schwingungszahlen. Wie man sieht, sind die Abweichungen größtenteils derart gering, daß sie noch innerhalb der Fehlergrenze liegen, also ohne weiteres vernachlässigt werden können. Erst gegen Ende der Serie A_1, die beträchtlich weiter verfolgt werden konnte als die Serie A_2, treten Abweichungen auf, die wegen ihrer Größe nicht mehr als Messungsfehler angesehen werden können. Die Liniendistanz wird bedeutend kleiner als die Gleichung von

Deslandres es verlangt, eine Erscheinung, die zuerst von Kayser und Runge an der 3. Cyanbande nachgewiesen wurde.

Geht man im Spektrum nach der langwelligen Seite hin weiter, so trifft man ein Gewirr äußerst schwacher Linien an, die fast einen kontinuierlichen Grund bilden, bis kurz hinter der Linie 6063,357 die Linienpaare wieder kenntlich hervortreten, wenn auch nicht in derselben Klarheit wie die vorhin beschriebenen. Sie sind ebenfalls als 2 Serien von Linien aufzufassen, deren Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe II. Ordnung bilden. Diese Serien durch die Formel $N = a \pm b n^2$ darzustellen, war allerdings nicht möglich; dagegen zeigte sich die durch Fabry eingeführte Modifikation der Deslandresschen Formel:

$$N = A \pm (B n + C)^2$$

als passend. Hier bedeutet N wieder die Schwingungszahlen, A die Schwingungszahl des Kopfes, also eine Konstante, B und C sind gleichfalls Konstanten. n durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an. Die nach dieser Formel berechneten Werte der Schwingungszahlen beider Serien stehen mit den durch Messung erhaltenen in Tabelle II unter B_1 und B_2. Wie aus den Differenzen ersichtlich ist, stellt die eben angeführte Formel von Fabry diese beiden Serien ziemlich gut dar.

Es folgt nun im Spektrum nach Rot hin eine weite Strecke, auf der die Bandenlinien derart schwach und zahlreich sind, daß an ein Ausmessen derselben nicht zu denken war. Erst hinter der Linie 6341,950 lichtet sich das Gewirr und wieder zeigt sich eine schöne Gruppe von Doppellinien. In ganz auffallender Weise fällt der Abstand zwischen den Linien des 10. und 11. Paares aus der Regelmäßigkeit heraus, und zwar so, daß die nach Rot liegende Linie des 11. Paares um etwa 0,1 A nach Rot hin verschoben erscheint. In den folgenden Paaren zeigt sich eine entsprechende Verschiebung. Ich habe daher die 10 ersten Paare zu den beiden Serien C_1 und C_2 und die 12 folgenden zu den Serien C_3 und C_4 zusammengefaßt. Zur mathematischen Darstellung dieser Serien ist die Formel $N = A - (B n + C)^2$ mit demselben Erfolge wie bei den Serien B_1 und B_2 angewandt worden.

Die letzten Linien der Serien C_3 und C_4 sind schon sehr schwach. Etwas weiter nach Rot hin ist überhaupt keine Bandenlinie mehr sichtbar. Vor der äußerst intensiven Linie 6497,278 treten jedoch wieder einige sehr schwache Linien auf, hinter ihr werden sie stärker und zahlreicher, um von der Linie 6527,683 an

sich in regelmäßigen Abständen zu folgen. Während aber in dem bis jetzt besprochenen Teile des Ba-Spektrums die Bandenlinien zu Paaren angeordnet waren, treten sie hier einzeln auf. In gleicher Weise wie bei den Serien C_1, C_2, C_3 und C_4 erscheint auch hier die zweite Hälfte der Linien um etwa 0,2 A gegen die erste verschoben, so daß sie zur mathematischen Darstellung in die beiden Serien D_1 und D_2 geteilt werden mußten. Die Formeln $N = a - bn^2$ bzw. $N = A - (Bn + C)^2$ geben, wie die Tabelle II unter D_1 bzw. D_2 zeigt, die beiden Serien recht gut wieder. Weiter nach dem langwelligen Ende des Ba-Spektrums sind keine Bandenlinien mehr sichtbar, wohl aus dem Grunde, weil für die längeren Wellen die Platten nicht mehr genügend empfindlich sind.

Die Konstanten a und b sowie A, B und C der beiden Formeln finden sich nebst Angabe der Ordnungszahlen der zu ihrer Berechnung verwandten Linien in der Tabelle III zusammengestellt. Nach der Formel stellen die Konstanten a und A die Schwingungszahlen der Köpfe der zugehörigen Serien dar, müßten also dem 3. Deslandresschen Gesetz gehorchen. Da jedoch alle diese Werte nur durch Rechnung erhalten werden konnten, und zwar aus Stücken der Serien, die schon beträchtlich weit vom Kopfe abliegen, so sind sie zu ungenau, als daß aus ihnen eine der Wirklichkeit entsprechende Gesetzmäßigkeit für die Lage der Köpfe aufgestellt werden könnte. Es sei nur bemerkt, daß die berechneten Köpfe der Serien A_1, A_2, B_1, B_2, C_1 und C_3 bis auf einige A mit Bandenköpfen des Ba-Spektrums zusammenfallen, das Hagenbach und Konen in der Leuchtgassauerstoffflamme mittels $BaCl_2$ erhalten haben.

Das Linienspektrum des Baryums habe ich zwischen 5160 und 7100 A gemessen. In Tabelle I sind meine Resultate mit den Messungen von Kirchhoff, Huggins, Thalén und Kayser und Runge zusammengestellt. Die Intensitäten i habe ich in der Weise bezeichnet, daß ich für die schwächsten Linien die Intensität 1 und für die stärksten die Intensität 10 genommen habe. Übrigens machen diese Angaben über die Intensitäten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie nur auf subjektiver Abschätzung beruhen. Die beigefügten Intensitätsangaben von Kayser und Runge sind in der Weise zu verstehen, daß 1 die größte und 6 die geringste Intensität bedeutet. Die meisten früher gemessenen Linien konnte ich als vorhanden konstatieren, ausgenommen die Linien 6889, 5889, 5744 und 5490 von Huggins, 5809 von Thalén und 5978,72, 5721,66, 5381,25, 5379,05, 5309,20 und 5279,72 von Kayser und Runge. Da

keine einzige dieser Linien von 2 Beobachtern als Ba-Linie gemessen worden ist, so ist es wahrscheinlich, daß es gar keine Ba-Linien sind, sie vielmehr von Verunreinigungen herrühren. Von den von Hermann und Lehmann gemessenen Linien finden sich nur die intensivsten auf meiner Photographie, ein Zeichen dafür, daß die Empfindlichkeit der Platten in dem fraglichen Bereich schon stark abgenommen hat. Wie die Tabelle zeigt, sind 28 Ba-Linien von mir neugefunden worden.

Es handelt sich jetzt noch um die Frage, ob die von mir gemessenen Bandenlinien dem Baryum selbst oder dessen Oxyd angehören. Eder und Valenta, denen zur Beurteilung ein großes eigenes Untersuchungsmaterial zu Gebote stand, bezeichnen die von ihnen gemessenen Banden fast alle als Oxydbanden. Da aber kein einziger ihrer Bandenköpfe mit den von mir berechneten auch nur annähernd übereinstimmt, so läßt sich aus dieser Angabe kein Schluß ziehen. Die Verschiedenheit der Spektra wird durch die verschiedenen Temperaturen bedingt sein, da Eder und Valenta zu ihrer Untersuchung die Bunsenflamme gebrauchten, während ich den elektrischen Bogen benutzte. Im Atlas der Emissionsspektra von Hagenbach und Konen findet sich über das Bandenspektrum des Baryums folgende Bemerkung: „Dieselben (die Banden) zerfallen in 2 Klassen. Die der ersten haben diffuses Aussehen und rühren wahrscheinlich vom Chlorid her. Sie fehlen in der Tat, wo $Ba(OH)_2$ benutzt wurde. Die übrigen Banden lösen sich unter der Lupe in feine regelmäßig gelagerte Linien auf, die nach Violett hin zu Kanten zusammenlaufen. Sie gehören entweder dem Oxyd oder dem Metall an. Letzteres ist wahrscheinlicher, da sich die fraglichen Banden nach Bau und Kantenrichtung gänzlich von denen der Oxyde des Ca, Sr usw. unterscheiden.“ Da nun die von mir untersuchten Banden mit den letztgenannten sowohl nach der Beschreibung als auch nach der Lage übereinstimmen, so ist es wohl ziemlich wahrscheinlich, daß sie dem Metall angehören. Eine weitere Stütze findet diese Annahme durch die Untersuchungen Olmstedts. Die von ihm im kurzwelligen Teile des Ba-Spektrums gemessenen Banden stimmen in ihrem Bau offenbar mit den meinigen überein und werden daher auch gleichen Ursprungs sein. Auf Grund eines Vergleichs mit den Verbindungsspektren von Ca und Sr sowie mit Bandenspektren anderer Metalle kommt er aber zu dem Schlusse, daß seine Ba-Banden dem Metall selbst angehören müssen. Ich glaube daher berechtigt zu sein, auch die von mir beobachteten Banden dem Metall zuzuschreiben.

Tabelle I.

Kirchhoff	Huggins	Lehmann	Hermann	i 10 Max.	Hoeller	i 10 Max.
—	—	708,876	7090,51	9	7090,388	1
—	—	706,872	7069,64	1	—	
—	—	706,128	7060,26	10	7060,330	8
—	—	704,958	—		—	
—	—	703,909	—		—	
—	—	703.092	—		—	
—	—	698,887	6989,82	1	—	
—	—	698,497	6987,27	3	—	
—	—	696,541	—		—	
—	—	696,163	6962,77	0	—	
—	—	694,156	—		—	
—	—	692,788	—		—	
—	6889	—	—		—	
—	—	687,390	6874,35	2	—	
—	—	—	6868,04	4	6868,057	2
—	—	686,664	6865,93	8	6866,265	4
—	—	686,130	—		—	
—	—	685,626	—		—	
—	—	684,140	—		—	
—	—	683,184	—		—	
—	—	682,626	—		—	
—	—	680,931	—		—	
—	6780	—	6772,07	4	6772,156	1
—	—	—	6761,90	1	—	
		Thalén	Kayser und Runge	i 1 Max.		
—	—	—	—		6718,021	1
—	—	—	—		6708,122	3
—	6697	—	—		6694,158	6
—	6677	—	6675,30	6	6675,598	6
—	—	—	—		6654.453	2
—	6589	—	6595,55	6	6595,626	7
—	—	—	—		6531,895	2
—	6523	6526	6527,56	4	6527,683	7
—	—	—	—		6514,552	2
6497	6499	6496	6498,93	4	6499,142	7
—	—	—	6497,07	3	6497,278	10
—	—	—	—		6488,583	2
—	—	6483	6483,10	4	6483.208	6
—	—	—	—		6479,888	2
—	—	—	—		6464,341	2
—	—	—	—		6455,855	2
—	6452	6449	6451,05	4	6451,141	6
—	6344	6343	6341,88	4	6341,950	6
—	—	—	—		6233,896	2
—	—	—	—		6174.767	3
6141	—	6141	6141,93	1	6142,045	10
6110	6113	6110	6111,01	3	6111,030	8

Kirchhoff	Huggins	Thalén	Kayser und Runge	i 1 Max.	Hoeller	i 10 Max.
—	—	—	6083,63	6	6083,729	2
6063	6064	6062	6063,33	3	6063,357	8
6018	6021	6018	6019,69	3	6019,774	7
—	5998	5992	5997,31	4	5997,382	7
—	—	—	5978,72	6	—	
5971	5973	5971	5971,94	2	5972,010	7
—	—	—	5965,06	5	5965,079	2
—	—	—	—		5962,777	2
—	—	—	5907,88	3	5907,912	4
—	5904	5905	—		5905,315	2
—	5889	—	—		—	
5853	5850	5853	5853,91	1	5854,000	7
5827	5823	5827	5826,50	2	5826,550	7
—	—	—	5819,21	4	5819,249	3
—	—	5809	—		—	
—	—	5804	—		5805,920	5
—	—	—	5800,48	3	5800,557	7
—	—	—	5784,24	5	5784,280	3
5780	5774	5780	5777,84	1	5777,900	9
—	5744	—	—		—	
—	—	—	5721,66	6	—	
—	—	—	—		5720,986	2
—	—	—	—		5718,584	2
—	—	—	—		5716,250	2
—	—	—	5713,62	4	5713,682	3
—	—	—	5709,82	4	5709,900	1
—	—	—	—		5706,385	1
—	—	—	—		5705,105	2
—	—	—	5680,34	3	5680,400	5
—	—	—	—		5629,216	2
—	—	—	—		5625,898	2
—	—	—	—		5623,430	2
—	—	—	5620,41	5	5620,451	2
—	—	—	—		5619,397	2
—	—	—	—		5616,106	2
—	—	—	—		5614,141	2
—	—	—	5593,45	4	5593,550	2
5534	5538	5535	5535,69	1	5535,830	10
5518	5518	5518	5519,37	2	5519,376	6
—	5490	—	—		—	
—	—	—	5437,66	5	5437,600	4
—	—	—	—		5433,812	2
5424	—	5425	5424,82		5424,850	6
—	—	—	—		5416,582	3
—	—	—	—		5405,140	4
—	—	—	5393,47	6	5393,510	1
—	—	—	5381,25	6	—	
—	—	—	5379,05	6	—	
—	—	—	5365,46	6	5365,550	1
—	—	—	—		5349,710	4
—	—	—	5309,20	5	—	
—	—	—	5305,99	5	5305,996	1
—	—	—	—		5303,567	3
—	—	—	5302,97	4	5303,005	4
—	—	—	5294,40	5	5294,355	2

Kirchhoff	Huggins	Thalén	Kayser und Runge	i 1 Max.	Hoeller	i 10 Max.
—	—	—	5291,16	6	5291,100	1
—	—	—	5279,72	6	—	
—	—	—	5277,84	4	5277,860	2
—	—	—	5267,20	3	5267,239	5
—	—	—	5253,94	6	5253,980	1
—	—	—	5177,60	5	5177,620	2
—	—	—	5175,74	4	5175,778	
—	—	—	5160,27	4	5160,279	5

Tabelle II.

n Serie A_1	A_2	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber. A_1	A_2
	32	5886,175	16988,96	16988,63		+0,33
34		5886,533	16987,93	16987,97	−0,04	
	33	5887,463	16985,24	16984,91		+0,33
35		5887,829	16984,19	16984,17	+0,02	
	34	5888,850	16981,24	16981,07		+0,17
36		5889,205	16980,22	16980,26	−0,04	
	36	5891,688	16973,06	16973,06		0,00
38		5892,048	16972,03	16972,10	−0,07	
	37	5893,086	16969,04	16968,88		+0,16
39		5893,493	16967,86	16967,86	0,00	
	38	5894,624	16964,61	16964,59		+0,02
40		5895,047	16963,39	16963,50	−0,11	
	40	5897,755	16955,60	16955,66		−0,06
42		5898,188	16954,36	16954,47	−0,11	
	41	5899,360	16950,99	16951,03		−0,04
43		5899,820	16949,67	16949,78	−0,11	
	42	5901,002	16946,27	16946,28		−0,01
44		5901,446	16945,00	16944,99	+0,01	
	43	5902,732	16941,31	16941,42		−0,11
45		5903,186	16940,00	16940,08	−0,08	
	44	5904,450	16936,38	16936,44		−0,06
46		5904,929	16935,00	16935,07	−0,07	
	45	5906,270	16931,16	16931,35		−0,19
47		5906,742	16929,81	16929,94	−0,13	
48		5908,564	16924,58	16924,71	−0,13	
	47	5909,944	16920,63	16920,82		−0,19
49		5910,421	16919,27	16919,36	−0,09	
	48	5911,844	16915,19	16915,38		−0,19
50		5912,296	16913,90	16913,91	−0,01	
	49	5913,775	16909,60	16909,83		−0,23
51		5914,253	16908,31	16908,34	−0,03	
	50	5915,766	16903,98	16904,17		−0,19
52		5916,216	16902,69	16902,66	+0,03	
	51	5917,727	16898,38	16898,39		−0,01
53		5918,252	16896,88	16896,88	0,00	
	52	5919,793	16892,48	16892,50		−0,02
54		5920,279	16891,09	16890,98	+0,11	

n Serie A_1	A_2	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber. A_1	A_2
	53	5921,960	16886,30	16886,49		−0,19
55		5922,419	16884,99	16884,97	+0,02	
	54	5924,117	16880,15	16880,36		−0,21
56		5924,583	16878,82	16878,86	−0,04	
	55	5926,264	16874,03	16874,13		−0,10
57		5926,759	16872,63	16872,63	0,00	
	56	5928,488	16867,71	16867,78		−0,07
58		5928,963	16866,35	16866,29	+0,06	
	57	5930,725	16861,34	16861,31		+0,03
59		5931,241	16859,88	16859,85	+0,03	
	58	5933,039	16854,77	16854,73		+0,04
60		5933,544	16853,33	16853,28	+0,05	
	59	5935,394	16848,08	16848,04		+0,04
61		5935,890	16846,67	16846,62	+0,05	
	60	5937,779	16841,31	16841,23		+0,08
62		5938,276	16839,90	16839,84	+0,06	
	61	5940,204	16834,44	16834,31		+0,13
63		5940,684	16833,08	16832,95	+0,13	
	62	5942,680	16827,42	16827,27		+0,15
64		5943,154	16826,08	16825,95	+0,13	
	63	5945,203	16820,28	16820,12		+0,16
65		5945,681	16818,93	16818,85	+0,08	
	64	5947,793	16812,96	16812,85		+0,11
66		5948,252	16811,66	16811,62	+0,04	
	65	5950,421	16805,53	16805,47		+0,06
67		5950,860	16804,29	16804,29	0,00	
	66	5953,093	16797,99	16798,97		+0,02
68		5953,499	16796,84	16796,85	−0,01	
	67	5955,780	16790,41	16790,36		+0,05
69		5956,135	16789,41	16789,31	−0,10	
	68	5958,540	16782,63	16782,63		0,00
70		5958,898	16781,62	16781,64	−0,02	
	69	5961,323	16774,79	16774,79		0,00
71		5961,662	16773,84	16773,87	−0,03	
72		5964,453	16765,99	16765,90	+0,09	
73		5967,283	16758,04	16757,91	+0,13	
75		5973,165	16741,54	16741,60	−0,06	
76		5976,089	16733,35	16733,37	−0,02	
77		5979,078	16724,98	16724,93	+0,05	
78		5982,118	16716,48	16716,39	+0,11	
79		5985,224	16707,81	16707,74	+0,07	
80		5988,411	16698,92	16698,98	+0,06	
81		5991,655	16689,88	16690,10	−0,22	
82		5994,981	16680,62	16681,12	−0,50	
91		6025,430	16596,36	16595,32	+1,04	
92		6028,980	16586,55	16585,23	+1,32	
93		6032,623	16576,54	16576,04	+0,50	
94		6036,420	16566,11	16564,73	+1,38	
95		6040,155	16555,87	16554,31	+1,56	
96		6044,084	16545,10	16543,79	+1,31	
97		6048,009	16534,46	16533,16	+1,30	
98		6051,859	16523,85	16522,41	+1,44	

n Serie B_1	B_2	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber, B_1	B_2
0		6071,935	16469,21	16469,21	0,00	
	0	6072,812	16466,83	16466,83		0,00
1		6073,573	16464,77	16464,78	−0,01	
	1	6074,474	16462,33	16462,31		+0,02
2		6075,224	16460,30	16460,26	+0,04	
	2	6076,162	16457,76	16457,70		+0,06
3		6076,904	16455,74	16455,65	+0,09	
	3	6077,894	16453,07	16452,96		+0,11
4		6078,656	16451,00	16450,96	+0,04	
	4	6079,695	16448,19	16448,13		+0,06
5		6080,440	16446,18	16446,18	0,00	
	5	6081,550	16443,18	16443,18		0,00
6		6082,287	16441,18	16441,31	−0,13	
	6	6083,465	16438,00	16438,13		−0,13
7		6084,090	16436,31	16436,36	−0,05	
	7	6085,385	16432,81	16432,98		−0,17
8		6085,934	16431,33	16431,32	+0,01	
	8	6087,302	16427,64	16427,69		−0,05
9		6087,834	16426,20	16426,20	0,00	
	9	6089,266	16422,34	16422,34		0,00
10		6089,763	16421,00	16420,99	+0,01	
	10	6091,300	16416,86	16416,86		0,00
11		6091,833	16415,42	16415,69	−0,27	
	11	6093,464	16411,03	16411,28		−0,25
Serie C_1	C_2				C_1	C_2
	−1	6358,223	15727,66	15727,58		+0,08
0		6358,697	15726,49	15726,49	0,00	
	0	6360,684	15721,58	15721,58		0,00
1		6361,266	15720,14	15720,23	−0,09	
	1	6363,171	15715,44	15715,53		−0,09
2		6363,827	15713,81	15713,87	−0,06	
	2	6365,632	15709,36	15709,33		+0,03
3		6366,390	15707,49	15707,42	+0,07	
	3	6368,224	15702,97	15702,98		−0,01
4		6369,039	15700,96	15700,87	+0,09	
	4	6370,858	15696,47	15696,48		−0,01
5		6371,767	15694,23	15694,23	0,00	
	5	6373,554	15689,83	15689,83		0,00
6		6374,533	15687,42	15687,49	−0,07	
	6	6376,309	15683,05	15683,03		+0,02
7		6377,360	15680,47	15680,66	−0,19	
	7	6379,152	15676,06	15676,09		−0,03
8		6380,084	15673,78	15673,74	+0,04	
	8	6382,029	15668,99	15668,99		0,00
9		6382,955	15666,72	15666,72	0,00	
Serie C_3	C_4				C_3	C_4
	0	6385,810	15659,72	15659,72		0,00
0		6386,882	15657,09	15657,09	0,00	
	1	6388,824	15652,33	15652,46		−0,13
1		6389,952	15649,57	15649,63	−0,06	

n Serie C_3	*n* Serie C_4	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	*N* berechnet	Differenz gem. − ber. C_3	Differenz gem. − ber. C_4
	2	6391,858	15644,90	15645,02		−0,12
2		6393,030	15642,03	15642,10	−0,07	
	3	6394,928	15637,39	15637,45		−0,06
3		6396,117	15634,48	15634,45	+0,03	
	4	6398,057	15629,74	15629,74		0,00
4		6399,260	15626,81	15626,81	0,00	
	5	6401,256	15621,93	15621,88		+0,05
5		6402,428	15619,07	15619,05	+0,02	
	6	6404,557	15613,88	15613,87		+0,01
6		6405,628	15611,27	15611,22	+0,05	
	7	6407,872	15605,80	15605,72		+0,08
7		6408,862	15603,39	15603,31	+0,08	
	8	6411,280	15597,51	15597,42		+0,09
8		6412,125	15595,45	15595,33	+0,12	
	9	6414,764	15589,04	15588,98		+0,06
9		6415,453	15587,36	15587,27	+0,09	
	10	6418,325	15580,39	15580,39		0,00
10		6418,837	15579,14	15579,14	0,00	
	11	6421,942	15571,61	15571,65		−0,04
11		6422,281	15570,79	15570,93	−0,14	
Serie D_1					D_1	
32		6513,726	15352,19	15352,19	0,00	
33		6515,074	15349,02	15348,98	+0,04	
34		6516,456	15345,76	15345,67	+0,09	
35		6517,877	15342,42	15342,26	+0,14	
36		6519,350	15338,95	15338,75	+0,20	
37		6520,887	15335,34	15335,13	+0,21	
38		6522,474	15331,61	15331,43	+0,18	
39		6524,072	15327,85	15327,62	+0,23	
40		6525,796	15323,80	15323,71	+0,09	
42		6529,296	15315,59	15315,59	0,00	
43		6531,057	15311,45	15311,39	+0,06	
44		6532,857	15307,24	15307,03	+0,21	
45		6534,724	15302,86	15302,79	+0,07	
46		6536,680	15298,29	15298,19	+0,10	
47		6538,656	15293,66	15293,60	+0,06	
48		6540,629	15289,05	15288,90	+0,15	
49		6542,678	15284,26	15284,10	+0,16	
50		6544,788	15279,33	15279,20	+0,13	
51		6546,976	15274,23	15274,21	+0,02	
52		6549,171	15269,11	15269,11	0,00	
53		6551,413	15263,88	15263,92	−0,04	
54		6553,717	15258,51	15258,63	−0,12	
55		6556,018	15253,16	15253,24	−0,08	
56		6558,443	15247,52	15247,75	−0,23	
57		6560,860	15241,90	15242,17	−0,27	
58		6563,316	15236,20	15236,47	−0,27	
Serie D_2					D_2	
0		6565,959	15230,07	15230,07	0,00	
1		6568,512	15224,15	15224,12	+0,03	
2		6571,099	15218,15	15218,05	+0,10	

n Serie D_2	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber. D_2
3	6573,768	15211,97	15211,92	+0,05
4	6576,494	15205,67	15205,66	+0,01
5	6579,252	15199,29	15199,29	0,00
6	6582,061	15192,81	15192,82	−0,01
7	6584,861	15186,35	15186,25	+0,10
8	6587,765	15179,66	15179,65	+0,01
9	6590,747	15172,78	15172,78	0,00
12	6599,793	15151,99	15151,80	+0,19
13	6602,910	15144,84	15144,59	+0,25

Tabelle III.

Bezeichnung der Serien	a resp. A	b resp. B	C	berechnet aus:
A_1	17051,59	0,0552		39, 53, 70.
A_2	17047,18	0,0572		36, 51, 68.
B_1	16580,67	0,2079	10,5577	0, 5, 9.
B_2	16560,21	0,2309	9,6634	0, 5, 9.
C_1	15930,78	0,2174	14,2930	0, 5, 9.
C_2	15841,33	0,2731	10,9431	0, 5, 8.
C_3	16024,14	0,1936	19,1586	0, 4, 10.
C_4	15837,40	0,2702	13,3298	0, 4, 10.
D_1	15402,83	0,0494		32, 42, 52.
D_2	15395,85	0,2289	12,8757	0, 5, 9.

Vorliegende Arbeit fertigte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn an. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, da er durch anregendes Interesse und vortreffliche Ratschläge den Fortgang der Arbeit in zuvorkommendster Weise gefördert hat.

Literatur.

H. Deslandres, Spectre du pôle negatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spektres de bandes. C. R. **103.** 375—379. 1886.

H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. **104.** 972—976. 1887.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, I und II.

H. Kayser, Spektralanalyse.

H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys.

Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **CX.** 1860; **CLV.** 1875.

Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum. 1861.

Mitscherlich, Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **116.** 1862.

Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 1864.

Christofle et Beilstein, Ann. de Chim. (4) **3.** 280—283. 1864.

Huggins, On the Spektra of some of the chemical Elements. Phil. Trans. 139—160. 1864. II.

Thalén, Mém sur la déterm. C. R. 1864.

Lockyer, Researches in Spectrum-Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun. Phil. Trans. 253—275. 1873; 639—658. 1873; 479—494. 1874.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, p. 57—68. 1874.

Liveing and Dewar, On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours. Proc. of the Roy. Soc. of London **28.** 352—358. 1879.

Lockyer, Studien zur Spektralanalyse, p. 142—143 und p. 146—147. 1879.

Ciamician, Spektroskopische Untersuchungen. Wiener Berichte **76,** 2. 499 bis 517. 1877; **82,** 2. 425—457. 1880.

H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Berichte der Berliner Akademie 1891.

Eder und Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktion im ultravioletten Spektrum. Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Baryum und das Verbindungsspektrum der Borsäure. Wien 1893.

Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Alkalimetalle. Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1901.

Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente nach photographischen Aufnahmen. 1905.

Ch. M. Olmstedt. Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss., Bonn 1906.

Fabry, On the Spectra of the Alcalineearth fluorides in the electric arc. Astrophys. Journal **1905.** 356—370.

Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journal **6.**

King, Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands. Astrophys. Journal **14.** 323—330. 1901.

J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden geprüft an der dritten Kohlebande. Inaug.-Diss., Bonn 1905.

Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss., Bonn 1904.

H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren. Inaug.-Diss., Tübingen 1904.

Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Ann. d. Phys. **8.** 1902.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Hugo Buchholz. Das mechanische Potential, nach Vorlesungen von L. Boltzmann bearbeitet, und Die Theorie der Figur der Erde. Zur Einführung in die höhere Geodäsie (angewandte Mathematik). I. Teil. 470 S. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1908. M. 15,—, geb. M. 16,—.

Mit dem vorliegenden ersten Teil seines Lehrbuches der höheren Geodäsie hat der Verfasser unstreitig allen, die sich mit diesem Gebiet befassen wollen, einen guten Dienst erwiesen. In sehr klarer, verständlicher, aber alle Weitschweifigkeit vermeidenden Weise geschrieben, führt dieses Werk in die hier auftretenden Probleme ein. Ungefähr die Hälfte des ersten Bandes ist einer Darstellung der Potentialtheorie gewidmet. Die Grundlage bildet eine von L. Boltzmann im Wintersemester 1892/93 in München gehaltene Vorlesung über das mechanische Potential. Wenn auch hier nicht direkt Neues geboten wird, so ist doch gerade diese erste Hälfte in hohem Grade anregend durch die eigenartige Gestaltung, die ein bekannter Stoff in den Händen eines so originellen Denkers, wie Boltzmann es war, erhalten hat. Die wunderbare Klarheit, die Boltzmanns Schriften auszeichnet, findet sich auch hier, so daß das Werk auch als Einführung in die Potentialtheorie empfohlen werden kann. Man muß dem Verf. Dank wissen, daß er uns auf diese Weise eine der Boltzmannschen Vorlesungen erhalten hat; es entsteht der lebhafte Wunsch nach einer Herausgabe aller Vorlesungen, die Boltzmann gehalten hat, soweit er sie nicht, wie in der Maxwellschen Theorie und der Mechanik, schon selbst besorgt hat.

Nachdem sodann die Anziehung der Ellipsoide behandelt ist, folgt in der zweiten Abteilung die spezielle höhere Geodäsie. Es werden in diesem Bande zunächst die Grundzüge der klassischen mechanischen Theorie der Gestalt der Erde nach Clairaut und Laplace gegeben, und dann die geodätischen Fundamentalbestimmungen auf der Erdoberfläche besprochen.

Sein Ziel, ein kürzeres in die höhere Geodäsie einführendes Buch in möglichst klarer, namentlich auch dem Anfänger verständlicher Darstellung zu schaffen, wird der Verf. sicher erreichen, wenn, wie zu hoffen und nicht anders zu erwarten, der zweite Band dem ersten an Klarheit und Übersichtlichkeit gleicht. F. A. Schulze.

W. C. D. Whetham. Die Theorie der Experimentalelektrizität. Aus dem Englischen übersetzt von Prof. G. Siebert. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1907. 352 S. M. 8,—, geb. M. 8,80.

Der Zweck, den der Verf. mit diesem Buche verfolgt, hat er selbst in der Vorrede auseinandergesetzt. „Es soll nicht eine vollständige Darstellung der Elektrizitätslehre geben. Es soll mehr anregend als erschöpfend sein, mehr eine wirkungsvolle Skizze als ein vollendetes Gemälde. Der Zweck des gegenwärtigen Unternehmens war, eine gründliche und klare Kenntnis derjenigen physikalischen Lehren zu vermitteln, welche zum Verständnis der neueren Teile des Gegenstandes erforderlich

sind.“ Man darf diesen Zweck wohl auch als erreicht bezeichnen. Es weht in dem ganzen Buch durchaus ein frischer moderner Zug. Überall treten die modernen Anschauungen in den Vordergrund. Erwähnt sei speziell die Theorie der galvanischen Elemente, der Elektrolyse. Die beiden letzten Kapitel sind den neuen Errungenschaften auf dem Gebiete der Leitung der Elektrizität in Gasen und der Radioaktivität in einem ihrer großen Bedeutung angemessenen Umfang gewidmet. Daß fast ausschließlich die englische Literatur berücksichtigt ist, erklärt sich wohl aus dem ursprünglichen Zweck des Buches, als Nachschlagebuch für Vorlesungen zu dienen, die der Verf. am Trinity College in Cambridge gehalten hat. F. A. Schulze.

Johs. J. C. Müller. Wärmelehre. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1907. 192 S. M. 4,—, geb. M. 4,80.

Wenn auch neuerdings ein Mangel sowohl an kurzen wie an ausführlichen guten Darstellungen der Wärmelehre nicht mehr besteht, so wird doch das vorliegende Buch einen Platz in der Reihe dieser Werke behaupten können. In geschickter, kurzer, aber doch alles Wesentliche hervorhebender Art der Darstellung werden die Hauptlehren der Wärmetheorie besprochen. Dem Zweck entsprechend — das Buch ist aus Vorträgen des Verf. am Bremer Technikum entstanden — ist außer den sonst in rein physikalischen Lehrbüchern behandelten Grundlehren ein im Verhältnis zum übrigen etwas umfangreicher Abschnitt über Wärmekraftmaschinen eingeschaltet. Er wird aber sicher auch solchen Lesern, denen die technischen Anwendungen ferner liegen, als eine Art Sammlung von Beispielen und Illustrationen zu den vorher abgeleiteten beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie, von denen namentlich der zweite in seiner Bedeutung nicht leicht gleich erfaßt wird, gute Dienste leisten. Hervorgehoben sei noch, daß am Schluß auch eine, wenn auch etwas knappe Erörterung der neuen Strahlungsgesetze und des Wannerschen Pyrometers gegeben wird. F. A. Schulze.

Auf der XV. Hauptversammlung der **Deutschen Bunsen-Gesellschaft** für angewandte physikalische Chemie am 28., 29., 30. und 31. Mai 1908 in Wien werden u. a. folgende Vorträge gehalten:

Zusammenfassende Vorträge über Photochemie:

Luther (Leipzig): Die photochem. Prozesse.
Trautz (Freiburg i. B.): Chemilumineszenz.
Byk (Berlin): Elektrochem. u. elektromagn. Theorien der photochem. Prozesse.
Stobbe (Leipzig): Photochemie org. Verb.
Schaum (Marburg): Anwendung der Photochemie auf die Photographie.
Scheffer (Berlin): Beiträge zur physikal. Chemie der photographischen Platte.
von Hübl (Wien): Die Farbenphotographie.
Wiesner (Wien): Anwendung photochem. Lichtmessungen.

Einzelvorträge:

Löb (Berlin): Über die chemischen Wirkungen der dunklen Entladung.
Le Blanc (Leipzig): Gilt das Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektrischen Entladung?
Kowalski (Freiburg i. Sch.): Beiträge zur Photolumineszenz.
Weigert (Berlin): Ozonzersetzung durch Licht.
Luther (Leipzig): Zur Energetik photochemischer Vorgänge.
Fredenhagen (Leipzig): Temperaturstrahlung oder Reaktionsstrahlung.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 7.

Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 6.)

VII. Das partielle Verschwinden des Bildes durch eine schwächere Belichtung während des Entwickelns.

R. Lyle[67]) bekam bei schwächerer Belichtung die in VI. unter 2 mitgeteilten Erscheinungen. Das partielle Verschwinden des Bildes gibt der Platte scheinbar das Äußere von einer in einen Neutralitätszustand gelangten Schicht. Er schrieb dies auch dem Erreichen des ersten Zerozustandes der Janssenschen Periodizitäten zu. Bei meinen Versuchen stellte es sich heraus, daß die Übereinstimmung damit nicht weiter geht, als daß kein Bild zu beobachten ist. Die scheinbare Neutralität der Platte zeigt eine geringe Schwärzung; der erste Zerozustand ist aber gerade bezeichnet durch das Auftreten einer maximal erreichbaren Schwärzung. Die Ursache des Verschwindens des Bildes kann also darin nicht gesucht werden. In der Durchsicht gibt auch die Platte nicht die Polarisation auf den durch die erste Belichtung am intensivsten belichteten Teilen, sondern auf den am schwächsten belichteten. Jene Stellen bleiben normal kopiert. Dazwischen befindet sich die partielle Verschwindung des Bildes.

Die Dauer der schwächeren sekundären Belichtung ist natürlich nun von überwiegendem Einfluß auf das Nichterreichen oder Erreichen des relativen Schwellenwertes einer Tiefenschicht. An den dünneren Stellen des Bildes wird die Entwicklungsfähigkeit der angrenzenden Tiefenschichten stärker zunehmen als an den dichteren, da sie der freien Oberfläche näher liegen und also einen geringeren relativen Schwellenwert besitzen. Dabei wird das Licht

durch die Teile des Bildes mit größerer Schwärzung mehr abgeschwächt, als von denjenigen mit geringerer Schwärzung. Zwei Ursachen arbeiten also daran, die äußersten Kontraste des Bildes aufzuheben.

Bei größeren Schwärzungsunterschieden des Bildes sieht man, daß an den dünneren Stellen die Platte am ersten polarisiert, was bewirkt, daß die Hervorrufung des entwickelten Bildes aufgehoben bzw. stark vermindert wird. Man bekommt also da wieder das Zusammenfallen zweier entgegengesetzter Bildformen, wovon die untere eine größere Schwärzung besitzt.

An den Stellen der größten Schwärzung des Bildes ist die Zunahme der Entwicklungsfähigkeit so schwach, daß das Polarisieren gegen die anderen Stellen zurückbleibt.

Dazwischen muß man den Übergangszustand von normal in polarisiert bekommen, d. h. den Neutralitätszustand, der an den dünnsten Stellen des Bildes anfängt und bei zunehmender Entwicklungs- und Belichtungsdauer nach den dichteren Teilen zu fortschreitet.

VIII. Erklärung der Sabatierschen Polarisation durch Solarisation.

Die Übereinstimmung der Sabatierschen Polarisation mit dem Solarisationsphänomen tritt noch stärker in den Vordergrund, wenn man bedenkt, daß die Polarisation desto besser auftritt, je kräftiger die primäre Belichtung stattfindet. Umgekehrt, wenn man der Platte im voraus eine kräftige diffuse Belichtung gibt und danach eine tüchtige Bildbelichtung, bekommt man auch eine polarisierte Kopie. Dies ist die sogenannte Zeroplatte von F. E. Nipher, womit schon früher von R. Neuhauss[68]) nach seinen Angaben Versuche gemacht sind.

Da die kopierende Eigenschaft des entwickelten Bildes ganz außer Betracht gelassen werden kann, muß dasselbe Phänomen auch auftreten, wenn die sekundäre diffuse Belichtung stattfindet, *bevor* die Platte in den Entwickler gelegt wird. Dies findet auch wirklich statt.

Wir können also aus diesen Erscheinungen in Verbindung mit der Vorstellung der Bildform vorläufig schließen, daß die Sabatiersche Polarisation eine Solarisationserscheinung ist, welche hierbei nur in anderer Form zustande kommt. Nur spricht dagegen die unter VII. näher besprochene Erscheinung.

IX. Der Clayden-Effekt.

1899 beobachtete Clayden[69]) bei einer Blitzphotographie, daß eine Anzahl Seitenäste des hellen Blitzstrahles polarisiert erscheinen (schwarzer Blitz). Dies konnte nicht als Solarisation durch starke Überbelichtung erklärt werden.

R. W. Wood[70]) gelang es mittels starker elektrischer Entladungserscheinungen dieselbe Erscheinung zu erhalten, wenn die Aufnahme mit einem kleinen Diaphragma geschah und die Platte danach während kurzer Zeit dem diffusen Licht exponiert wurde. War die erste Belichtungsdauer länger als ungefähr $^1/_{50000}$ Sekunde, dann wurde wieder eine normale Kopie erhalten, ganz übereinstimmend mit Claydens Blitzphotogrammen, wo der Hauptstrahl mit einer stärkeren Lichteinwirkung auf die Platte vollkommen normal blieb. Im Anfange schrieb man dies einer besonderen Eigenschaft des Bromsilbers zu: bei einer bestimmten kritischen Belichtung von äußerst kurzer Dauer (ungefähr $^1/_{50000}$ Sekunde) solle es seine Empfindlichkeit der zweiten Belichtung gegenüber verlieren.

Diese Erklärung konnte nicht mehr Stand halten, als R. W. Wood und L. Radke ungefähr zu gleicher Zeit zeigten (ersterer durch neue Versuche), daß diese kritische Belichtung abhängig ist von dem Verhältnis der beiden Belichtungen.

R. W. Wood[71]) entdeckte die Abhängigkeit von der Lichtintensität. Je intensiver das Licht der elektrischen Entladung war, desto größer mußte auch die Lichtintensität der Nachbelichtung sein.

L. Radke[72]) entdeckte die Abhängigkeit der kritischen Belichtung von der Belichtungsdauer. „Ich exponierte auf schwarzem Hintergrunde eine brennende Kerze fünfmal nebeneinander auf einer Platte: 5, $3^1/_2$, 1, $^1/_2$ und $^1/_{100}$ Sekunden und belichtete dann die unverhüllte Platte nachträglich ca. 2 Sekunden mit einem brennenden Streichholz. Die Entwicklung ergab, daß die Nachbelichtung genügt hatte, um den Lichteindruck der drei kürzeren Expositionen durchweg und den Lichthof, sowie den oberen, durchleuchteten Rand der $3^1/_2$ und 5 Sekunden exponierten Kerze umzukehren, während die stärker vorbelichteten Stellen unbeeinflußt blieben. Der Versuch zeigt also, daß die Vorbelichtung lange nicht so kurz zu sein braucht, wie von Wood angegeben, da die Nachbelichtung von 2 Sekunden schon einer Exposition von einer Sekunde umzukehren vermag. Die Dauer der Nachbelichtung steht also bei den angeführten Beispielen in einem gewissen Verhältnis zur ersten Lichteinwirkung."

Es gibt sehr langsam vor sich gehende chemische Reaktionen an Bromsilber-Gelatineplatten, welche eine Einwirkung zustande bringen, die ganz übereinstimmt mit der von der Belichtung verursachten ist. In dem Entwickler zeigt solches Bromsilber die Eigenschaften des belichteten Bromsilbers. J. M. Eder[73]) weist darauf hin, daß es sogar Solarisationserscheinungen zeigen kann. Folgendes zeigt, daß auch dieses bei dem Clayden-Effekt möglich ist.

a



Figur 8.
Faksimile eines direkten Positivs, auf Eastmanfilm durch Kammeraufnahme erhalten.

Vor einiger Zeit zeigte einer meiner Freunde mir ein paar Kameraaufnahmen auf Eastman-Films,[74]) welche ich als einen Clayden-Effekt unter andern Umständen erkannte. Sie waren einfach belichtet, aber waren ungefähr 3 Jahre in einer Kamera gewesen ohne andere Fürsorgen als Vorbeugung des Lichtzutrittes. Die diffuse Belichtung war hierbei also ersetzt durch einen analog wirkenden chemischen Zerlegungsprozeß auf das Bromsilber durch Dämpfe, welche von dem Zelluloid herstammen und in das Bromsilber diffundiert waren.

Figur 8 ist eine kurz belichtete Aufnahme in freier Luft und zeigt verschiedene Abnormitäten. Die ganze Kopie ist fast polarisiert mit Ausnahme von der Luft bei *a*, wo die kritische Belichtung überschritten ist. Die Hunde in dem Vordergrund, welche dort die am stärksten lichtreflektierenden Objekte sind, zeigen den Anfang der Bildung einer normalen Kopie, ebenso wie die Schultern der Frauenfigur rechts, deren linke Schulter (nicht vom Leser aus) besonders dadurch eine falsche Plastik angibt. Die kritische Belichtung tritt also zusammen mit oder nach dem Erreichen der größten Durchsichtigkeit des Bildes ein.

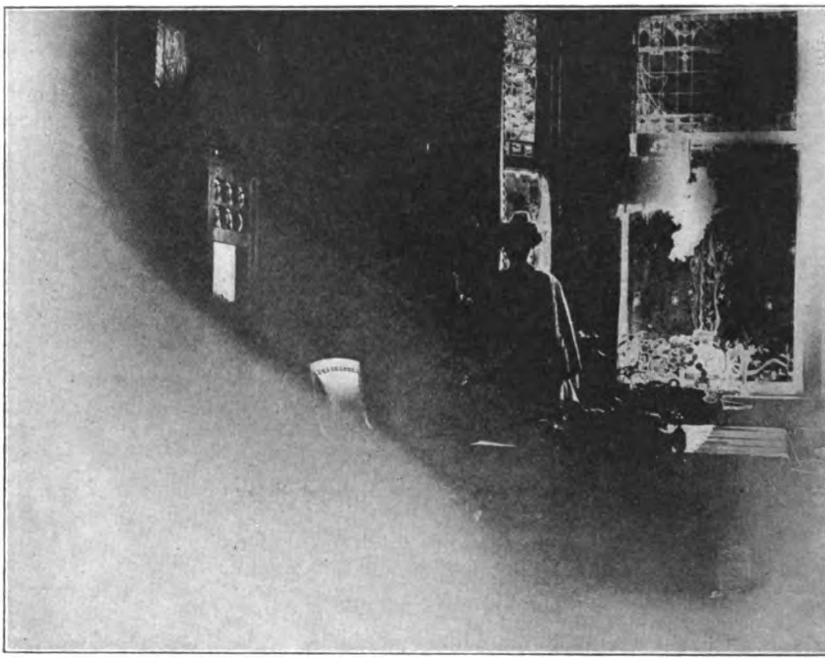
Zwischen diesem Anfange des normalen Kopierens und der polarisierten Kopie befindet sich ein heller Streifen, welcher bei stärkerer Belichttung schmäler erscheint. Der Hund links zeigt eine größere Schwärzung der normalen Kopie als der Hund rechts, wobei der helle Streifen breiter ist. Dieser Streifen zieht sich hin auf die weißesten Teile, gerade umgekehrt als bei den Umrissen der Baumblätter und des kahlen Stammes in den Hintergrund. (Einige Ausläufer sind sogar ganz hell.) Hierbei befinden sich diese Streifen auf den dunkelsten Teilen und nehmen nach der rechten Seite des Blätterwipfels an Breite ab, an welchen eine geringere Lichtintensität gewirkt hat.

Die Mauer ist an der linken Seite stärker belichtet als an der rechten Seite, zeigt sich dort etwas dunkler und bleibt doch polarisiert, was besser auf dem Originalfilm als auf der Reproduktion ersichtlich ist. Die linke Seite des Baumwipfels zeigt einen stärkeren Lichthof als die Rechte, während auf den mit größeren Lichtkontrasten bewirkten Teilen der Luft bei *a* ganz und gar kein Lichthof zu finden ist. Jedoch sollte hierbei der Lichthof umgekehrt haben wirken müssen, nämlich nicht an den dunkelsten Teilen eine Schwärzungsabnahme, sondern an den helleren Teilen eine Schwärzungszunahme bewirkend.

Auffallend ist die relativ geringe Schwärzung der Luft bei *a* und die geringe Farbenempfindlichkeit für grün, wo das dunkelblonde und dunkelbraune Haar der beiden Frauenfiguren eine stärkere Lichteinwirkung gezeigt haben, was auf der ursprünglichen Aufnahme besser zu sehen ist. Die Mauer auf dem Hintergrunde ist weiß, so daß die Farbeneinwirkung des Roten hierbei nicht zu konstatieren ist.

Figur 9 gibt die kritische Belichtung noch frappanter wieder. Es ist eine Interieuraufnahme von einigen Sekunden, welche alle

Objekte im Zimmer und sogar einen großen Teil des Lichthofes des rechten Fensterlichtes polarisiert wiedergibt. Was durch die Fenster draußen gesehen wird, ist normal kopiert; dabei ist also die kritische Belichtung überschritten. Der Lichthof hat größtenteils die Bleiränder des gefärbten Glases wieder normal erscheinen lassen, andernteils bei stärkerer Lichteinwirkung rechts wieder eine große Schwärzung gegeben. Der rechte und der linke Unterteil zeigen über eine große bzw. über eine kleinere Oberfläche Schwär-



Figur 9. Faksimile einer teilweise negativen, teilweise direkt positiven, auf Eastmanfilm erhaltenen Kammeraufnahme.

zungsunterschiede, welche einer ungleichen Einwirkung der chemischen Reaktionen während des Aufbewahrens der Films zugeschrieben werden müssen. Figur 8 zeigt dieses auch, aber in geringerem Maße, aber dabei ist es durch den Detailreichtum des Bildes weniger auffallend. Bei der geringeren Einwirkung rechts sieht man die Bilder demgemäß dünner werden.

Die von J. Gaedicke [75]) angegebene Lichtempfindlichkeitsteigerung durch eine unter dem anfänglichen Schwellenwert der Platte bleibende Nachbelichtung ist hierbei nicht zu konstatieren. Man

würde dann in den Teilen allergeringster Lichteinwirkung erst eine normale Kopie, wenn auch eine sehr flaue, beobachten müssen.

Inwieweit man in der Praxis mittels alter Films in der Kamera direkt Positive erzeugen könnte, ist nur durch Erfahrung festzustellen.

X. Der Herschel-Effekt.

1839 beobachtete J. Herschel, daß die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums die Wirkung der mehr brechbaren aufheben können. Claudet[76]) bestätigte dieses später und zeigte, daß die Platte danach imstande war, von neuem ein Bild zu geben und zog daraus die Folgerung, daß die Platte durch die sekundäre Belichtung in ihren ursprünglichen Zustand zurückgebracht war.

Warnerke[77]) beschrieb folgenden Versuch: Wurde eine Platte mit einem Stift, ohne die Gelatine zu schädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer andern Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten Geschriebene hell auf einem dunkeln Hintergrunde und das nach dem Belichten Geschriebene kam zum Teile gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund. Warnerke verfällt dabei wieder in die gleiche Folgerung wie die andern: durch den Druck ist die Empfindlichkeit des Bromsilbers vermindert. Daß dieser Druck an sich entwickelbares Bromsilber erzeugt, wird dabei außer acht gelassen.

H. W. Vogel[78]) sagt, daß eine Bromsilber-Gelatineplatte mit Judsonblaulösung gebadet nach der Belichtung im Spektrum zuerst die Polarisation im Rot und viel später im Grün zeige.

W. Abney[79]) machte eine Reihe von Versuchen, wobei er nach primärer Belichtung die Platte in einer oxydierenden Substanz badete und danach im Spektrum exponierte; dabei wurde ebenfalls eine Änderung der Farbenempfindlichkeit beobachtet. Er faßte diese Erscheinung aber als Solarisation auf.

Eine Reihe vorzüglicher Untersuchungen wurde von P. Villard mit den damals neu entdeckten Röntgenstrahlen gemacht. Er schrieb das Ergebnis den antagonistischen Wirkungen des Lichtes zu.

P. Villard[80]) konstatierte, daß die Erscheinung nicht mit allen Platten gleich gut auftrat; unter den von ihm untersuchten Platten war die Jougla-Platte, grünes Etikett, am besten. Diese ergaben den Röntgenstrahlen und später dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt polarisierte Bilder. Die umgekehrte Folge der beiden Belichtungen

— die Platten wurden also zuerst dem gewöhnlichen Lichte und später den Röntgenstrahlen ausgesetzt — gab keine Polarisation. Auch er beobachtete, daß die Polarisation beim Einwirken von rotem Lichte am besten auftritt und daß man auf diese Weise Platten für infrarot empfindlich machen kann. Die Platte ist empfindlich für das ganze Spektrum, zeigt aber ein Minimum im Grün. „On peut dire cependant que l'émulsion est devenue réellement panchromatique, . . .“ Weiter gebrauchte er schwaches Licht bei der Nachbelichtung.

R. Luther und W. A. Uschkoff[81]) bestätigten die Untersuchungen von P. Villard insoweit, daß sie gleichfalls konstatierten, daß die Röntgenstrahlen bei der sekundären Bestrahlung nur Summierung mit der primären Lichteinwirkung gaben; dagegen erhält man eine Verminderung des photographischen Effekts der primären Bestrahlung mit Röntgenstrahlen durch sekundäre Belichtung mit Tageslicht.

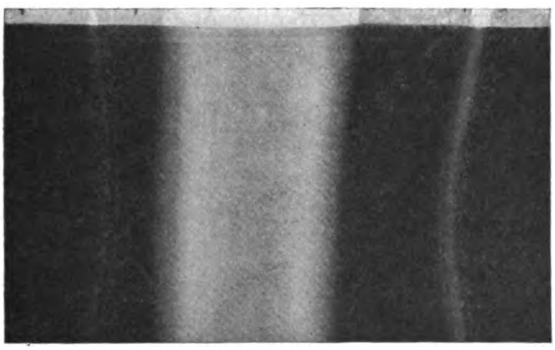
J. Sterry[82]) beobachtete, daß bestimmte Arten chemischer Schleier durch schwaches Licht aufgehoben werden können. Chlorsilber-Gelatineplatten mit Entwicklung sind dafür geeignet.

Auch die von E. Englisch[83]) vermeintlich neu entdeckten Periodizitäten der Schwärzungskurve einer Bromsilber-Gelatineplatte sind nichts anderes als ein Herschel-Effekt, wobei die Abweichungen der intermittierenden Belichtung zuzuschreiben sind. Man hat seine Ergebnisse bestritten und Vikt. Vojtech[84]) führte sie auf Ungenauigkeiten beim Arbeiten zurück. Die Sache liegt so, daß Englischs Gegner nicht den Herschel-Effekt bekamen, der nur bisweilen auftritt und von noch anderen Faktoren[85]) als den schon genannten abhängig ist.

R. W. Wood[86]) beschrieb eine Anzahl der obenerwähnten Versuche von neuem als Clayden-Effekt, damit also die Identität der beiden Erscheinungen voraussetzend. Ist die Lichtintensität der Nachbelichtung zu groß, dann findet keine Polarisation statt. Röntgenstrahlen geben bei der sekundären Belichtung keine Polarisation. Er bestätigte weiter die auftretende Farbenempfindlichkeit bei der sekundären Belichtung und entdeckte die neue Tatsache, daß gleichzeitige Einwirkung von Röntgenstrahlen und Lampenlicht nicht die Summe der beiden Komponenten, sondern einen darunter bleibenden photographischen Effekt auf die Platte erzeugt (Wood-Effekt).

Dies ist auch zu konstatieren bei einem mir zur Verfügung gestellten Röntgenogramm von P. H. Eykman. Die Platte wurde

den Röntgenstrahlen mit einem sogenannten Verstärkungsschirm (Calciumwolframatschirm) ausgesetzt und vor dem Entwickeln einige Zeit zur Seite gestellt. Das Calciumwolframat zeigt Nachlumineszenz,[87]) wodurch also die Platte noch weiter exponiert wird. Röntgenographiert waren ein Stück Knochen, ein dünnerer und ein dickerer mit Isolation versehener Kupferdraht. Figur 10 gibt eine Reproduktion des Negativs. Die Stellen des dünnen Kupferdrahts zeigen Entwicklung des Bromsilbers, welche fast ebenso stark ist auf dem Hintergrunde, wo die Röntgenstrahlen und die Lumineszenz des Calciumfromats zusammen am intensivsten eingewirkt haben. Ein schmaler Streifen an dem Rande zeigt bis wie weit der Calcium-



Figur 10. Faksimile eines Röntgennegativs.
Der obere Teil ist *ohne*, der untere Teil *mit* Calciumwolframatschirm hergestellt.

wolframatschirm die Platte deckte; dort haben also die Röntgenstrahlen allein eingewirkt. Die Stelle des dünnen Kupferdrahts zeigt dort keine Spur von Entwicklung. Die Belichtung der Röntgenstrahlen unter dem dünnen Kupferdraht hatte also unter dem Schwellenwert stattgefunden.

Der Irradiation durch den Calciumwolframatschirm kann die Entwicklung an dieser Stelle nicht zugeschrieben werden; dasselbe müßte dann bei dem dicken Kupferdraht und am Rande des Schirmes beobachtet werden. Die Röntgenstrahlen müssen also wirklich an dieser Stelle in der Weise gewirkt haben, daß wohl der Schirm lumineszierte und dieser auf das Bromsilber einwirkte, indem die Belichtung der Röntgenstrahlen unter dem Schwellenwert blieb. Dies darf der zu großen Absorption der Röntgenenergie durch den Kupferdraht zugeschrieben werden oder was weniger wahrscheinlich

ist, der von B. Walter[88]) entdeckten Wirkung der sekundären Strahlen der phosphoreszierenden Teile der Glaswand der Röntgenröhre; dies ändert nichts an dem erhaltenen photographischen Effekt.

Hieraus ist also ersichtlich, daß die schwache Lumineszenz des Calciumwolframatschirms einen größeren photographischen Effekt zustande gebracht hat als an den intensiver belichteten Stellen, wo zugleich die Röntgenstrahlen eingewirkt haben.

P. H. Eykman zeigte mir auch eine Platte, bei welcher der Schirm nach der Bestrahlung nur mit einer unbelichteten Platte in Kontakt gebracht worden war;[89]) diese zeigte ein sehr dünnes Bild, woraus hervorgeht, daß die stärkste Einwirkung des Schirmes direkt nach der Transformation der absorbierten Röntgenenergie stattfindet. Könnte man also bei einem Röntgenogramm mit einem Calciumwolframatschirm der Einwirkung der Röntgenstrahlen vorbeugen, dann würden viel kürzere Expositionen hinreichen, ein gutes Bild zu erzeugen. Bis jetzt hat sich dieses noch nicht als möglich erwiesen.

XI. Die Identität des Clayden- und des Herschel-Effekts.

Denkt man sich in Figur 8 die Luft, die Hunde und die Schultern der Frauenfigur rechts aus der Platte geschnitten und in Figur 9 dasselbe mit den Fenstern und den Lichthof, dann würde auf den Platten kein Clayden-, sondern ein Herschel-Effekt zu konstatieren sein. Der Unterschied besteht also nur darin, daß beim ersten auf einigen Teilen der Platte die kritische Belichtung überschritten ist und beim andern nicht; dies ist ein gradueller, kein wesentlicher Unterschied.

Bei der Untersuchung des Herschel-Effekts hat man bis jetzt die Aufmerksamkeit stets mehr auf die Lichtarten gelenkt, bei denen er auftritt; bei der Untersuchung des Clayden-Effekts hat man mehr auf die kritische Belichtung acht gegeben.

Schon die Erscheinung, daß die kritische Belichtung keinen absoluten Wert hat, sondern einen abhängigen, weist auf die Unmöglichkeit hin, in dem Clayden-Effekt eine ihrem Wesen nach ganz andere Erscheinung zu sehen als in dem Herschel-Effekt. R. W. Wood[90]) behandelte u. a. schon den Herschel-Effekt als Clayden-Effekt.

Weitere Übereinstimmung findet man in der Erscheinung selbst. Claudet[91]) sagt, daß nach Aufhebung der Entwicklungsfähigkeit,

das heißt also, wenn die höchste Transparenz durch die sekundäre Belichtung erreicht ist, die Platte von neuem imstande ist, eine normale Kopie zu liefern. Bei dem Clayden-Effekt sieht man dasselbe bei der Überschreitung der kritischen Belichtung. (Figur 8 und 9.)

P. Villard[92]) konnte spektroskopisch zeigen, daß grünes Licht bei der sekundären Belichtung am schwächsten einwirkte, was auch in Figur 8 zu beobachten ist. Auch die Möglichkeit der von mir besprochenen Ersetzung der ersten Belichtung durch eine damit analog wirkende chemische Reduktion fällt zusammen mit dem, was J. Sterry entdeckte.

Man kann also den Clayden-Effekt und den Herschel-Effekt als im Wesen identische Erscheinungen auffassen, wobei ersterer ein besonderer Fall des zweiten ist.

Für das Auftreten der beiden Erscheinungen ist aber notwendig, daß die primären Belichtungen über den Schwellenwert hinausgehen. Ist dies nicht der Fall, dann tritt die bekannte Autosensibilisation auf.

XII. Das Verhalten des Herschel-Effekts bei weit vorgerückter Belichtung.

Hiervon sind mir einige Fälle bekannt. P. Villard[93]) gibt dies in einer Figur wieder ohne darauf näher einzugehen. Die Platte war dabei zur Hälfte mit Röntgenstrahlen bestrahlt und später derart einem Spektrum ausgesetzt, daß dessen eine Hälfte auf diese Stelle, die andere dagegen auf den unbelichteten Plattenteil fiel. Auf diesem Teile zeigt die Platte um das blaue Gebiet des Spektrums herum Solarisation. Auf der ersten Hälfte sieht man nicht, daß dieses wieder normal erscheint, aber der Verlust der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers hat zugenommen.

Auch die W. Abneyschen Versuche[94]) sind nichts anderes als ein Herschel-Effekt bei weit vorgerückter Belichtung, so daß er dieselben als identisch mit der Solarisation betrachtete.

Ähnliches ist in Figur 11 zu sehen, einer von P. H. Eykman mir freundlichst zur Verfügung gestellten Aufnahme. Es ist eine Reproduktion der ursprünglichen Aufnahme, wobei durch zweimaligen Kontaktdruck, zuerst auf einer Chlorbromsilberplatte mit

Entwicklung und dann auf Zelloidinpapier, die Kontraste sehr verstärkt sind.

Die Platte war aus der Schachtel genommen, dem Tageslicht ausgesetzt, danach stark mit Röntgenstrahlen bestrahlt unter Ausschließung andern Lichtes und darauf wieder dem Tageslichte ausgesetzt und dabei entwickelt. Die Kopie erschien polarisiert.

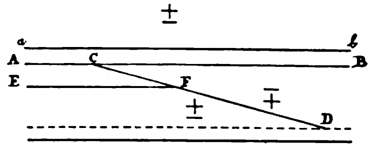


Figur 11. Faksimile einer Röntgenaufnahme, zeigt ein direktes Positiv.
Die Platte wurde vorher längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt und nach der Aufnahme bei Tageslicht entwickelt.

Das Tageslicht hat bei *a* durch Reflexion stärker eingewirkt als an den andern Stellen und zeigt dort eine Zunahme an Verlust der Entwicklungsfähigkeit.

Bei schief reflektiertem Lichte zeigt die Platte keine Spur von einem Oberflächenbild; dies liegt also in der Tiefe. Figur 12 gibt die Bildform graphisch wieder. Wir wollen annehmen, daß durch die erste Belichtung die Platte von der freien Oberfläche ab bis *AB* solarisiert ist. Diese Distanz kann man so kurz nehmen wie man

will. Die kräftige sekundäre Belichtung mit Röntgenstrahlen vermochte nur diesen Solarisationsprozeß bis zu größerer Tiefe fortzusetzen und so ist eine Bildform mit der Grenzlinie CD entstanden, wobei ACD die Entwicklungsfähigkeit behalten hat, BCD verloren, so daß ACD eine polarisierte Kopie ergeben muß. Die darauffolgende Tageslichtbelichtung hat die Solarisationsgrenze AB nach der Tiefe zu verschoben bis EF (was aus der stärker belichteten Stelle von Figur 11 bei *a* ersichtlich ist), weshalb sich nur ein dünneres Bild entwickeln kann, so daß als entwicklungsfähige Bildform EFD resultiert. Der Rest braucht keinen Totalverlust an Entwicklungsfähigkeit zu zeigen, muß aber doch eine Abnahme erlitten haben, wobei wieder die Schwärzung der polarisierten Kopie als Tiefenbild dominiert. Diese Abnahme wurde noch dadurch vermehrt, daß die Entwicklung bei Tageslicht geschah, wodurch ebenso wie bei der Sabatierschen Polarisation die Entwicklungsfähigkeit weiter aufgehoben wurde.



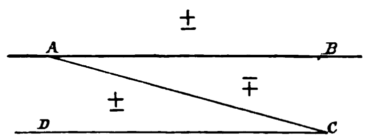
Figur 12.

Bei diesen weit vorgerückten Belichtungen ist von einem Wiederauftreten der Entwicklungsfähigkeit nach der Abnahme nichts mehr zu konstatieren. Während Figur 11 dieses über die ganze Platte zeigt, ist bei dem Versuche von P. Villard bei dem kontinuierlichen Übergang nach Rot zu, wo der Herschel-Effekt am besten auftrat, auch nirgends mehr die kritische Belichtung bemerkbar, wie bei Versuchen von W. Abney. Hieraus geht also hervor, daß bei weit vorgerückten Belichtungen der Herschel-Effekt sich wie eine Solarisationserscheinung verhält.

Auf eine merkwürdige Erscheinung machte mich P. H. Eykman an seiner Aufnahme (Figur 11) noch aufmerksam. Die Knochen in der Hand zeigen einen hellen Rand, als ob dort die Röntgenstrahlen stärker als in dem übrigen Fleischteile eingewirkt hätten. Auf der dünneren Stelle des Bildes bei *a* tritt die Erscheinung bei den Nagelgliedern der Finger so stark auf, daß es den Anschein hat, als ob die Röntgenstrahlen von der Haut mehr zurückgehalten werden als von dem inneren Fleischteile. Ich vermag noch nicht zu unterscheiden, ob diese Erscheinung lediglich durch das Verhalten der photographischen Platte bedingt ist; es erscheint nicht unmöglich, daß die Ursache anderweit gesucht werden muß (sekundäre Röntgenstrahlen?).

XIII. Die Bildform beim Herschel-Effekt.

Besieht man die Originalaufnahmen von Figur 8 und 9 an den Teilen, die nur die Polarisation zeigen, also mit Hinterlassung derjenigen Teile, welche Abnormitäten zeigen, so sieht man sogar bei genauer Betrachtung überall einen gleichmäßigen Oberflächenglanz. Die polarisierte Kopie muß also in der Tiefe liegen. Wir wollen annehmen, daß die diffuse primäre Belichtung entwicklungsfähiges Bromsilber von der Oberfläche *AB* bis *CD* liefert (Figur 13). Die sekundäre Belichtung hat ein Bild *BAC*. Der andere Teil *ACD* behält seine Entwicklungsfähigkeit, weil die Belichtung dabei unter dem relativen Schwellenwert stattgefunden hat; bei *BAC* zeigt das Bromsilber eine verminderte oder total aufgehobene Entwicklungsfähigkeit. Geschah diese Aufhebung direkt, ohne vorangehende Verminderung, so würde ein Querschnitt der Platte unter dem Mikroskop direkt unter der Oberfläche gleich aufgehellt sein müssen an Stellen größerer und geringerer Schwärzung. Dies ist nicht der Fall. Überall dort sieht man noch stets eine feine Granulation. Auch zeigen die hellsten Stellen keine vollkommene Transparenz. *BAC* repräsentiert also noch eine sehr schwache normale Kopie. Daß unter *DC* noch ein Schleierstreifen vorkommen sollte, ist bei den kurzen Belichtungen unwahrscheinlich. Weiter zeigt Figur 9 an der rechten unteren Ecke deutlich, daß je dünner der Schleier der diffusen Belichtung ist, desto dünner die polarisierte Kopie wird.



Figur 13.

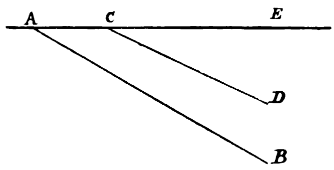
Aus dieser Beobachtung bei Figur 9 geht hervor, daß bei der sekundären Belichtung der Schwellenwert kleiner ist, als bei der primären Belichtung, d. h. die Lichtmenge, welche nötig ist, um den Anfang der Abnahme der Entwicklungsfähigkeit einzuleiten, ist geringer als die bei dem ursprünglichen Zustande des Bromsilbers für den Beginn der Zunahme erforderliche.

Findet beim Herschel-Effekt keine diffuse Belichtung statt, sondern fällt zweimal hinterher dasselbe Bild übereinander bei verschiedenartiger Belichtung, dann würde man eine Bildform bekommen können, wie Figur 14 graphisch widergibt. Dieser Fall bezieht sich auf die doppelte Belichtung mit Röntgenstrahlen und die Nachlumineszenz des Calciumwolframatschirmes. Die schwächere

Belichtung mit Röntgenstrahlen wird dabei von derjenigen der Lumineszenz übertroffen.

Beim Gebrauche des Calciumwolframatschirmes wird auf den Röntgenogrammen beobachtet, daß die am schwächsten belichteten Teile mehr Details zeigen, als bei der gleich lang dauernden Belichtung mit Röntgenstrahlen allein, während dies bei den intensiver bestrahlten Teilen gerade umgekehrt ist.

Gesetzt, daß die Röntgenstrahlen nur die Bildform *ECD* (Figur 14) gegeben haben sollten, dann würde die Lumineszenz an sich eine Bildform *EAB* gegeben haben müssen. In *ECD* heben die Röntgenstrahlen und die Lumineszenz zusammen die Entwicklungsfähigkeit auf, so daß nur *DCAB* zu dem eigentlichen Bilde beiträgt. Es ist augenscheinlich, daß nur der Teil *AC* eine günstige Gradation abgeben kann; in dem Teile *CE* sind die Verhältnisse viel ungünstiger, was von dem gegenseitigen Verlauf der Linien *CD* und *AB* abhängen wird. Die weitere Ableitung von Bedingungen, wie die Grenzlinien *AB* und *CD* laufen müssen, um von *C* bis *E* eine partielle Verminderung von Details zu geben, hat keinen Wert, da diese Supposition doch nicht der Wirklichkeit entspricht. Hierbei würde man doch bei den kürzeren Belichtungen, die unter den Schwellenwert der Röntgenstrahlen und über denjenigen der Lumineszenz fallen, ein Oberflächenbild beobachten müssen, während der Rest ein Tiefenbild zeigen müßte. Dies ist bei der Originalaufnahme von Figur 10 nicht ersichtlich; überall ist das Oberflächenbild wahrzunehmen.



Figur 14.

Die Ursache kann der Reihe von schnell hintereinander folgenden, abwechselnd schwächer und stärker auf die Platte einwirkenden verschiedenen Belichtungen zugeschrieben werden, so daß jede Zunahme der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers durch die darauf folgende Lumineszenz des Calciumwolframats wieder aufgehoben wird, wobei ein Überschuß übrig bleibt, um demselben Bromsilber wieder ein entwicklungsfähiges latentes Bild zu geben, das durch die darauf folgende Röntgenenergieabsorption verstärkt wird. In diesem Falle ist also der totale photographische Effekt eher der Differenz aus derjenigen der Calciumwolframatlumineszenz und derjenigen der Röntgenstrahlen gleich.

XIV. Die Theorie des latenten Bildes.

a) Allgemeine Übersicht.

Bei der Theorie des latenten Bildes hat man zwei Tatsachen zu beobachten, welche in unmittelbarer Verbindung miteinander stehen:

1. Die Einwirkung des Lichtes auf die Silberhaloide;
2. die physikalische oder physikalische und chemische Veränderung dieser Silberhaloide als eine Folge dieser Einwirkung.

Bezüglich der ersten wurde von J. C. Bose[95]) eine mechanische „straintheory" aufgestellt, womit er die zweite erklärte,[96]) während J. Joly[97]) auf Grund der Beobachtung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in flüssigem Wasserstoff (bei dessen Temperatur alle chemischen Reaktionen aufhören, soweit man es hat untersuchen können) chemische Veränderungen des Silberhaloids ganz außer Betracht läßt und auf Grund der Elektronentheorie eine Erklärung gibt. Diese Theorie wurde von A. J. Bull[98]) in der „London and Provincial Phot. Soc." verteidigt, von J. Klingdon[99]) und J. M. Eder[100]) kritisiert.

Die eigentliche Theorie des latenten Bildes befaßt sich tatsächlich nur mit der physikalischen oder physikalischen und chemischen Veränderung des Silberhaloids als einer Folge der Lichteinwirkung; sie umfaßt also nur die sekundären Erscheinungen. Zu denjenigen, welche die Veränderung des Silberhaloids nur physikalisch auffassen, gehört Hardwich[101]) mit seiner Strukturtheorie, welche sich ursprünglich speziell auf das Jodsilber in der Kollodionemulsion beschränkte, später von F. Hurter und V. C. Driffield[102]) ausgearbeitet und von G. Bredig[103]) kritisiert wurde. Daneben hat man noch die Theorie von A. Guntz,[104]) der das latente Bild auffaßt als eine physikalische Modifikation des unbelichteten Bromsilbers.

Zu den Theorien, welche auch die chemische Veränderung des Silberhaloids in Anbetracht zogen, gehört diejenige von J. Sterry,[105]) welcher die ursprüngliche Hardwichsche Strukturtheorie ausarbeitete, was von J. M. Eder[106]) kritisiert wurde, weiter die Silberkeimtheorie von Arago[107]) und Bayeux,[108]) welche später von R. Abegg[109]) verteidigt und vor allem von J. M. Eder,[110]) K. Schaum[111]) und Waterhouse[112]) als nicht genügend erwiesen charakterisiert wurde.

Alle diese Theorien sind nicht in so guter Übereinstimmung mit den photographischen Erscheinungen, wie die Subhaloidtheorie von Choiselat und Ratel,[113]) welche mehrfach angefochten und verteidigt wurde, bis M. Carey Lea[114]) in den Publikationen seiner hervorragenden Untersuchungen: „On Red and Purple Chloride, Bromide and Jodide of Silver; Heliochromy and on the Latent Photographic Image" eine bedeutende Stütze für dieselbe lieferte. Diese Theorie wurde später von H. Weiss[115]) und vor allem von J. M. Eder[116]) weiter ausgearbeitet und von letzterem auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906[117]) verteidigt.

B. Homolka[118]) nimmt auf Grund seiner Entwicklungsversuche mit Indoxyl und Thioindoxyl an, daß sich neben dem Subbromid ein Perbromid bildet. Diese Schlußfolgerung ist darum schon nicht haltbar, da die quantitative photochemische Zerlegung nicht in Übereinstimmung zu bringen ist mit der quantitativen Bildung des Indigos bzw. Thioindigos und also nur der Reduktion des Silberhaloids durch das Indoxyl bzw. Thioindoxyl in seiner Entwicklungsfunktion zuzuschreiben ist. Auch J. M. Eder[119]) erachtet die Bildung des Silberperbromids für zweifelhaft.

R. Luther[120]) und J. M. Eder[121]) halten das Entstehen fester Lösungen des Silbersubhaloids mit Silberhaloid für unwahrscheinlich, was von M. Carey Lea,[122]) E. Baur[123]) und L. Günther[124]) angenommen wird. Lüppo-Cramer[125]) betrachtet das Silbersubhaloid selber als eine feste Lösung von (kolloidalem) Silber in Silberhaloid, so daß er tatsächlich wieder Anhänger der Silberkeimtheorie geworden ist, sei es auch in einer andern Form.

Während R. Luther[126]) das Subhaloid des latenten Bildes für eine einfache chemische Verbindung hält, nimmt J. M. Eder[127]) das Vorhandensein mehrerer Subhaloidarten an. Auch aus den Untersuchungen von O. Wiener[128]) geht das Bestehen mehrerer Subchloride nebeneinander mit physikalisch verschiedenen Eigenschaften hervor.

b) Die photochemische Veränderung der Silberhaloide.

Die Erscheinung, daß das entwickelte Bild einer normalen Kopie unter den gewöhnlichen Verhältnissen stets an der Oberfläche liegt, hat die Vermutung erregt, daß bei der Bildung der Substanz des latenten Bildes der atmosphärische Sauerstoff eine Rolle spiele. Die photochemische Bildung des latenten Bildes würde demnach

ein Oxydations-, also kein Reduktionsprozeß sein, wie die Subhaloidtheorie annahm. Dies war der Grundgedanke, auf den Meldola[129]) und später Tugolessow[130]) ihre Theorie des latenten Bildes gründeten. Dies ist natürlich für die Subhaloidtheorie eine Lebensfrage. Nachdem V. Langyel[131]) mitgeteilt hatte, keine Einwirkung des Sauerstoffes zeigen zu können, teilte W. Braun[132]) mit, daß bei seiner Untersuchungsreihe wohl Einwirkung des Sauerstoffes während der Belichtung auf der Platte konstatiert war. Um diese Frage endgültig zu lösen, haben P. H. Eykman und ich[133]) auf zwei ganz verschiedenen Wegen, wobei wir sogar eine eventuelle Absorption des Sauerstoffes von der Bromsilber-Gelatine ausschlossen, zeigen können, daß die photochemische Bildung des latenten Bildes kein Oxydationsprozeß durch Sauerstoff sein kann. Diese Ergebnisse wurden später von E. Schloemann[134]) bestätigt.

Die photochemische Bildung der Substanz des latenten Bildes bei der Solarisation wird von einigen auch einem Oxydationsprozesse zugeschrieben. W. Abney[135]) nahm die Bildung eines Oxybromides an und gründete diese Schlußfolgerung auf die Beobachtung, daß Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Perhydrol, sowie einige verdünnte anorganische Säuren Solarisation fördern. Die weiter von ihm angegebene Solarisationshemmung durch reduzierende Stoffe wie Pyrogallol, Ferrosulfat, Ferrocyankalium, Nitrite und Sulfite sind nur aus dem Nichtauftreten oder Auftreten der Polarisation erschlossen und können ganz auf verzögerte Entwicklung zurückgeführt werden.

Lüppo-Cramer[136]) erachtet die Oxydationstheorie der Solarisation für absurd und weist auf das Solarisieren der Platte auch unter Sauerstoffausschluß hin und behauptet, daß alle die Agenzien, welche die Solarisation hindern, halogen-absorbierende Substanzen sein sollten. Als charakteristisches Beispiel erwähnt er das Silbernitrat, wovon die solarisationsstörende Wirkung nach ihm der Halogenabsorption, nicht der Oxydation zuzuschreiben ist und betrachtet diese Wirkung als derjenigen der Nitrite, der Sulfite und des Hydrochinons analog.

Diese Auffassung steht im Widerspruch mit seiner Kritik der Oxydationstheorie, wobei er auch auf den kontinuierlichen Halogenverlust bei fortgesetzter Belichtung des Silberhaloids hinweist, und mit seiner Beobachtung, daß Bromwasser die Solarisation bei Bromsilber aufhebt, ja sogar das ganze latente Bild aufheben kann.[137]) *Die Halogenabsorption muß also die Solarisation fördern.* Die eben

erwähnte Förderung der Solarisation von W. Abney ist nicht der Oxydation, sondern der Halogenabsorption zuzuschreiben!

Daß die Oxydation der Substanz des latenten Bildes die Solarisation aufhebt, konstatierte J. M. Eder[138]) mit seiner Chromsäure — und K. Schaum und W. Braun[139]) mit ihrer Ammoniumpersulfat-Reaktion. Daß man hierbei wirklich keine verzögerte Entwicklung allein hatte, konnte ich beobachten durch die Bildung eines matten Oberflächenbildes. Auch zeigte Lüppo-Cramer,[140]) daß das Silbersubhaloid der Poitevinschen Photochromien durch Oxydation eine Rückverwandlung bis zu Silberhaloid erleidet, und J. M. Eder[141]) beschrieb dasselbe bei seinen Untersuchungen der Salpetersäure-Reaktion auf das latente Bild:

„Die Salpetersäure wirkt also auf verschieden stark belichtetes Bromsilberkollodium in variabler Weise und zwar:

1. Das normale kurz belichtete, latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium wird von Salpetersäure zerstört;

2. das stärker belichtete normale Bild (Negativ) wird nicht zerstört, sondern nur geschwächt;

3. das solarisierte, latente (positive) Lichtbild wird von verdünnter Salpetersäure mäßig, von konzentrierter Salpetersäure in großem Ausmaß zerstört, so daß es sich im Entwickler dann nicht mehr als solarisiertes (positives) sondern schwaches Negativ entwickelt, dessen Dichte von der Insolation, der Dicke der sensiblen Schicht und der Art des Entwickelns abhängig ist."

H. W. Vogels[142]) Annahme, daß eine Wiedervereinigung der Komponenten bei der Solarisation stattfinde, ist also nicht richtig.

Anmerkungen.

(Die ersten drei Anmerkungen gehören zu dem im vorigen Heft abgedruckten Teile.)

19) Phot. Archiv **1895.** 300.

28) Die räumliche Verteilung der Körner in den entwickelten Teilen der Schicht (d. h. der Bildform) ist auch von Belichtung und Entwicklung abhängig und bedingt ebenso die Schwärzung.

32) Phys. Ztschr. **1902.** 177.

67) Phot. Centralbl. **1902.** 146.

68) Phot. Rundschau **1900.** 254.

69) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1901.** 610. — Camera Obscura **1901.** 513. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 312; **1903.** III. 834.

70) Nature **41.** Nr. 1570. 104. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 312.

71) Astrophys. Journ. 1903. **XVII.** 361.

72) Phot. Mitt. **1903.** 61.

73) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 296. — Diese Zeitschrift 1905. **III.** 350.

74) Das Objektiv war ein lichtschwacher Aplanat und wurde bei der Interieuraufnahme mit voller Öffnung, bei der Aufnahme in freier Luft abgeblendet verwendet.

75) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 122.

76) Ann. Chim. Phys. 1848. 3. série. **XXII.**

77) Phot. Archiv **1881.** 120.

78) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 221.

79) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 224.

80) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin Nov. **1899.**

81) Phys. Ztschr. **1903.** 866.

82) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 425. Diese Untersuchung kenne ich nur als Referat. Original in: The Phot. Journ. 1903. **43.** 290.

83) Phys. Ztschr. **1901.** 1. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 73.

84) Phot. Korresp. **1904.** 398. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905.** 386.

85) Diese werden später eingehend besprochen.

86) Astrophys. Journ. 1903. **XVII.** 361.

87) Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. 1901. **IV.** 180.

88) Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. 1901. **IV.** 241.

89) Der Calciumwolframatschirm war zu gleicher Zeit mit der Aufnahme von Figur 10 den Röntgenstrahlen ausgesetzt.

90) Astrophys. Journ. 1903. **XVII.** 361.

91) Ann. Chim. Phys. 1848. 3. série. **XXII.**

92) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin. Nov. 1899.

93) S. Anm. 92.

94) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 224.

95) Proc. Roy. Soc. 1902. **70.** 154.

96) Proc. Roy. Soc. 1902. **70.** 185.

97) Brit. Journ. of Phot. **1905.** 581.

98) Brit. Journ. of Phot. **1906.** 169.

99) The Phot. Journ. **1906.** 56.

100) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906.** 475.

101) Manual. d. Phot. Chemie **1863.** 37.

102) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 74. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899.** 193.

103) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899.** 365.

104) Revue des sciences phot. **1905.** 304. — Phot. Wochenbl. **1905.** 81 u. 89.

105) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899.** 289.

106) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 277. — Diese Zeitschrift 1905. **III.** 329.

107) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 110 verweist auf: Historique et description du Daguerréotypie. **1839.** 19.

108) Dieselbe Quelle verweist auf: Journ. Chémie méd. **1840.** Nr. 1.

109) Phot. Korresp. **1899.** 276—332 u. 463.

110) Phot. Korresp. **1899.** 276—332, 463 u. 650. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900.** 80.

111) Phys. Ztschr. **1901.** 538.

112) Anthony's Phot. Bull. **1899.** 315. — Intern. phot. Monatsschr. f. Med. **1899.** 233.

113) Compt. rend. 1843. **16.** Nr. 25; **17.** Nr. 4. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 111.

114) Americ. Journ. of Science 1887. **33.** 349. — Phot. Korresp. **1887.** 287 344 u. 371.

115) Ztschr. f. phys. Chemie 1905. **54.** 305. — Chem. Zentralbl. **1906.** I. 807 — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906.** 473.

116) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, mathem.-naturw. Klasse **CXIV.** Abt. IIa. Juli 1905. — Diese Zeitschrift 1905. **III.** 329. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 277. — Phot. Korresp. **1905.** 425 u. 476; **1906.** 81, 134, 181 u. 231; **1907.** 79.

117) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906.** 380.

118) Phot. Korresp. **1907.** 55. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907.** 359.

119) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907.** 363.

120) Ztschr. f. phys. Chemie **30.** 680.

121) S. Anm. 116.

122) Americ. Journ. of Science 1887. **33.** 349.

123) Ztschr. f. phys. Chemie **45.** 618.

124) Abhandl. d. naturw. Ges. Nürnberg 1904. **15.** 26.

125) Phot. Korresp. **1906** u. **1907.** — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme. **1907.** 193.

126) Ztschr. f. phys. Chemie **30.** 680.

127) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900.** 80. — S. weiter Anm. 113.

128) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 55.

129) Chemistry of Phot. **1891.** 53.

130) Phot. Korresp. **1903.** 594.

131) W. A. 1898. **66.** 1162.

132) Diese Zeitschrift 1904. **II.** 290.

133) D. A. 1907. **22.** 199.

134) Diese Zeitschrift 1907. **V.** 183. — Phot. Korresp. **1907.** 509.

135) Proc. Roy. Soc. 1873. **27.** 291 u. 451. — Phil. Magaz. 1880. (5.) **5.** 61; **10.** 200.

136) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 138.

137) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 481.

138) Phot. Korresp. **1902.** 647. — Eders Jahrb f. Phot. u. Repr. **1903.** 23. — J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie 1904. **II.** 168. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 828.

139) Phot. Mitt. **1902.** 224.

140) Phot. Korresp. **1907.** 439.

141) S. Anm. 116.

142) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 225; **1894.** II. 71.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums.

Von

C. F. O. Meisenbach.

Mit 1 Figur.

Einleitung.

Frühere Arbeiten.

Der Ausbau der Spektrographie bringt neben den Versuchen, Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren und Beziehungen zwischen verschiedenen Spektren aufzufinden, die Aufgabe mit sich, möglichst viele Spektren kennen zu lernen und sie bild- und zahlenmäßig festzuhalten. Die Genauigkeit, die hierbei durch direkte Beobachtung und Zeichnung erreicht werden kann, genügt schon lange nicht mehr; für die photographische Aufnahme dagegen versagte bis vor kurzem die Technik, wenn es sich um den orangen oder roten Teil eines Spektrums handelte. Zwar kannte man durch H. W. Vogel die Herstellung rotempfindlicher Platten; aber das Verfahren war umständlich und die Empfindlichkeit der Platten nur von kurzer Dauer. Seit kurzem bringt nun die Firma Wratten and Wainwright in Croydon, England, rotempfindliche Trockenplatten in den Handel, bei denen diese Nachteile wegfallen. Einem dankenswerten Vorschlage von Herrn Prof. Kayser folgend, unternahm ich mit Hilfe dieser Platten im hiesigen physikalischen Institute die Untersuchung des Calciumbogenspektrums vom Gelbgrünen bis zum Roten.

Von früheren Beobachtern ist vornehmlich das Linienspektrum des Calciums untersucht worden. Kirchhoff und Bunsen[1]) verfolgen in ihren Arbeiten spektralanalytische Zwecke, Mitscherlich[2]) glaubt gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Banden der Calciumhaloide und den Atomgewichten angeben zu können. Huggins[3]) erwähnt das Auftreten von 2 oder 3 nebeligen, vielleicht auflösbaren Banden im roten Teile des Spektrums. Lecoq de Boisbaudran[4]) gibt die Lage von Banden im Flammen- und Funkenspektrum und sucht nachzuweisen, welche Banden dem Oxyd und welche dem Chlorid des Calciums zuzuschreiben sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Eder und Valenta.[5])[6]) Kayser und Runge[7]) haben bei ihren Untersuchungen des Linienspektrums einige Male

schwache Banden erhalten und gemessen, ihre Resultate aber nicht veröffentlicht. Auch Hagenbach und Konen[8]) bekommen Banden bei ihrer Aufnahme des Calciumbogenspektrums, ohne dieselben jedoch näher zu untersuchen.

Eigene Untersuchungen.

Anordnung.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,6 m. Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch = 6300 Linien pro Zentimeter in der Kruppschen Aufstellung;[9]) die Dispersion des Gitters ist so groß, daß 2 Linien, deren Wellenlängen sich nur um 1 Å unterscheiden, auf der photographischen Platte einen Abstand von 0,391 mm haben. Als Platten dienten, wie schon erwähnt, Colour Sensitive Plates, Pinacyanol bathed der Firma Wratten and Wainwright; in ihrer Behandlung und Entwicklung mit Glyin folgte ich dem Vorgange von Kochen.[10]) Photographiert wurde das Calciumspektrum in der I. Ordnung; das Bild des Bogens wurde mit einer Glaslinse auf den Spalt geworfen, wobei eine Lösung von Kaliumdichromat als Lichtfilter in den Gang der Strahlen gesetzt war. Bei einer Spannung von 220 Volt brannte der Bogen ruhig bei einer Stromstärke von 5 bis höchstens 8 Ampère. Um eine möglichst langdauernde Calciumfärbung des Bogens zu erzielen, wurde die untere positive Kohle tief ausgebohrt, mit Kaliumchlorid gefüllt, und dieses durch ein kurzes Schließen des Stromes zum Schmelzen gebracht, wobei es zum Teil in die Poren der Kohle eindrang. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Poren keine Substanz mehr aufnahmen und diese infolgedessen nach dem Erkalten im Bohrloche zurückblieb und es ausfüllte. Die so zubereitete Kohle wurde zur Herstellung des Calciumbogens verwandt, und es war dann möglich, den Bogen mit kräftiger Calciumfärbung 10—15 Minuten ohne Unterbrechung brennen zu lassen und die Platte zu exponieren; die Expositionszeit betrug 4 Stunden.

Über den Rand des Calciumspektrums I. Ordnung wurde dann zwecks Ausmessung des Spektrums nach der Koinzidenzmethode das Eisenspektrum II. Ordnung übergelagert, wobei das Bild des Bogens durch eine Quarzlinse auf den Spalt geworfen wurde; es genügte ein Expositionszeit von 3 Minuten. Das Ausmessen der Platten erfolgte auf der Kayserschen Teilmaschine des Institutes in üblicher Weise;[11]) die von mir benutzten Kayserschen Normalen

aus dem Bogenspektrum des Eisens[12]) führe ich zunächst in Tabelle I auf, um eine eventuelle spätere Umrechnung meiner Zahlen zu ermöglichen, und gehe dann zur Beschreibung des Spektrums über.

Tabelle I. Benutzte Eisennormalen.

2728,914	2807,087	2976,253	3059,202	3231,091
47,080	13,391	83,690	75,840	39,564
57,508	2907,630	94,554	91,687	53,043
62,125	41,462	99,630	3100,057	57,724
81,936	65,381	3009,690	25,770	3348,056
97,877	67,016	31,753	3200,595	55,355
2804,622	2970,223	3037,505	3216,057	3366,993

Beschreibung des Spektrums.

Das von mir photographierte Spektrum zeigt außer dem Linienspektrum zwei Konglomerate von Banden. Das Linienspektrum führe ich in zwei Tabellen auf, von denen Tabelle II die Wellen-

Tabelle II. Linienspektrum des Calciums.

λ	$\frac{1}{\lambda}\,10^{10}$	Breite in Å	Abweichung Mittlere	Abweichung Max.	Bemerkungen
5513,172	1813838	—	0,001		
82,204	1791407	0,317	0,001		
89,002	1789228	0,485	0,002		
90,357	8795	0,315	0,002		
94,724	7398	0,418	0,001		
98,738	6117	0,372	0,001		
5601,533	5226	0,309	0,002		
03,093	4729	0,303	0,000		
5857,768	1707135	0,442	0,001		
67,875	4194	—	0,004		
6006,412	1664887	0,184	0,008		
6103,036	1638529	0,347	0,003		
22,529	3312	0,388	0,005		
61,592	1622957	—	0,004		matt
62,466	2727	0,409	0,001		
64,057	2308	—	0,008		matt
66,737	1603	—	0,010		matt
69,351	0916	0,211	0,008		
69,853	0784	0,249	0,002		
6439,395	1552941	0,462	0,008	0,011	unscharf n. Rot
50,143	0353	0,307	0,006	0,007	
55,898	1548971	0,229	0,009	0,012	
62,876	7300	0,432	0,007	0,011	unscharf n. Rot
71,973	5124	0,329	0,010	0,014	
94,108	1539857	0,399	0,007	0,009	unscharf n. Rot
99,966	8470	0,269	0,006	0,009	
6573,090	1521354	—	0,002	—	matt
6708,157	1490722	—	0,009	—	sehr matt
6718,025	1488533	0,263	0,002	—	

Tabelle III. Vergleich verschiedener Beobachtungen.

Meisenbach Bogen	Kayser u. Runge Bogen	Rowland Bogen	Thalén Bogen	Lehmann	Eder und Valenta Funke
5513,172	5513,07	5513,198	—		5513,120
82,204	82,16	82,198	5580,6		82,167
89,002	88,96	88,985	87,6		88,948
90,357	90,30	90,343	89,0		90,324
94,724	94,64	94,691	93,4		94,632
98,738	98,68	98,711	97,2		98,681
5601,533	5601,51	5601,505	5600,2		5601,475
03,093	03,06	03,083	01,7		5603,009
5857,768	5857,77	5857,674	5856,5		
67,875	67,94	67,785	—		
6006,412	—	—	—		
6103,036	6102,99	6102,937	6101,7		
22,529	22,46	22,434	21,2		
61,592	61,60	61,503	61,2		
62,466	62,46	62,390	—		
64,057	63,98	63,968	—		
66,737	66,75	66,651	65,5		
69,351	69,36	69,249	68,0		
69,853	69,87	69,778	68,7		
6439,395	6439,36	6439,293	6439,0		
50,143	49,99	50,033	49,0		
55,898	—	55,820	54,3		
62,876	62,75	62,784	61,3		
71,973	71,85	71,885	70,4		
94,108	93,97	94,004	92,2		
99,966	99,85	99,880	98,0	6508,02	
6573,090	—	6573,030?	—	71,93	
6708,157	—	—	—	6706,98	
6718,025	—	6717,940	6716,4	14,47	
			—	67,02	
			—	82,85	
			—	6838,50	
			6877,0	—	
			7131,2	—	
			7146,2	7146,45	
			99,3	99,83	
			7277,1	—	
			7323,0	7322,95	**Hermann**
				7600,74	
				12,34	
				8499,20	8498,32
				8543,08	8542,48
				8662,10	8662,42

längen λ nach meinen Messungen in Å sowie die zugehörigen Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}\,10^{10}$ gibt, d. h. die Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich um 1 m fortpflanzt; ferner bei den stärksten Linien ihre Breite in Å und außerdem als einen Maßstab für die erreichte Genauigkeit die mittlere

Abweichung des Wertes für λ von den gemessenen, zu seiner Berechnung benutzten; wurden hierbei mehr als zwei Werte in Betracht gezogen, so ist auch die maximale Abweichung angegeben. Tabelle III gibt eine Zusammenstellung von Messungen verschiedener Beobachter.[7] [13] [14] [15] [6] [16] Nur die Linie 6006, 412*) findet sich bei diesen nicht vor; jedoch führt Huggins[3] im Funkenspektrum bei 6002 und Kirchhoff[17] ebenda bei 6003,1 eine Linie auf.

Die Bandenkonglomerate liegen von 5450—5570 und von 5920 bis 6370. Man sieht, daß hier eine große Anzahl teils nach Rot, teils nach Violett abschattierter Bandengruppen übereinander liegen, die teils gar nicht, teils stark aufgelöst sind. Dadurch kommt ein so verwirrtes Bild zustande, daß man die einzelnen Bandengruppen nur für ganz kurze Strecken als solche erkennen und messen kann und daher leider eine genauere Untersuchung der Struktur der Banden unmöglich wird.

Nach unseren sonstigen Kenntnissen über Bandenspektra läßt sich das Aussehen durch die Annahme erklären, daß hier zahlreiche Banden verschiedenen Ursprungs zusammenfallen. Man wird zunächst an Banden des Chlorids und des Oxyds denken müssen, aber es ist auch möglich, daß sich noch Banden des Metalls selbst dazu fügen. Lecoq de Boisbaudran hat in seinem Atlas[4] auf Tafel XI das Flammenspektrum von Calciumchlorid mit und ohne Zufügung von Chlor veröffentlicht. Er gibt dabei auch die von mir beobachteten Banden, die freilich bei der von ihm benutzten kleinen Dispersion absolut anders aussehen. Aber er findet, daß bei Zufügung von Chlor Teile aus den Banden verschwinden, wodurch die Übereinanderlagerung wenigstens zweier Bandenarten erwiesen ist.

Die erste Bandenstelle bezeichnet Lecoq mit β bei dem ohne Zufügung von Chlor erzeugten Flammenspektrum; sie enthält nach ihm hauptsächlich 2 Bänder bei 5517 und 5543; nach der Zufügung von Chlor treten diese beiden Bänder wiederum auf, aber bedeutend schwächer. Eder und Valenta[5] meinen, diese Gruppe gehöre nur zum Oxyd; sie messen 2 Banden bei 5517 und 5543,5, aber die veröffentlichte Photographie zeigt, daß die angewandte Dispersion durchaus ungenügend ist. Nach meiner Aufnahme erstreckt sich zwischen 5450 und 5570 eine Reihe von unzähligen feinen Linien, die nach der Mitte der Reihe hin im allgemeinen an

*) Hier wie im folgenden bedeuten die Zahlen Wellenlängen in Ångströmeinheiten; bei der Beschreibung des Spektrums dienen sie gleichzeitig als Skala.

Intensität zunehmen; jedoch verschwinden diese Linien an einzelnen Stellen fast ganz, während sie andrerseits in meist scharf begrenzten Gebieten, die hierdurch ein bandenförmiges Aussehen erhalten, gehäuft auftreten. Fehlstellen in der Breite von je etwa 2 Å liegen bei 5492, 5496, 5504. Häufungsstellen liegen von 5525,01—5527,23; von etwa 5528—5530,98, von 5534,50—5541,82 und von 5544,41 bis etwa 5550. Diese letzte Stelle ist wohl die von Eder und Valenta bei 5543,5 angegebene Bande. Außerdem wird die Reihe der dünnen Linien noch durch kräftigere Linien unterbrochen, die wohl als nicht aufgelöste Banden anzusehen sind. Tabelle IV enthält die kräftigeren Linien nebst kurzer Charakteristik, hierbei steigen die Intensitätsangaben von 1 für die geringste bis zu 4 für die größte Intensität, ohne Anspruch auf große Genauigkeit zu machen.

Tabelle IV.

λ	i	Bemerkungen	λ	i	Bemerkungen
5473,72	2		5507,52	2	
75,99	3	unscharf nach Violett	10,08	2	
83,41	3	" " "	10,80	3	unscharf nach Violett
89,96	2	scharf	11,68	3	" " "
90,74	1	} hierzwischen Fehlstelle	15,82	4	scharf
92,96	2		22,41	2	unscharf nach Rot
94,06	3		25,01	1	} hierzwischen Häufungsstelle. Bandenkopf?
94,58	2	} hierzwischen Fehlstelle	27,23	2	
97,66	4	unscharf nach Violett	28,—	1	} hierzwischen Häufungsstelle
98,55	4	unscharf nach Rot (?)	30,98	2	
5500,39	3		34,50	2	} hierzwischen Häufungsstelle
02,64	3	} hierzwischen Fehlstelle	41,82	2	
04,73	2		44,41	2	K. } hierzwischen Häufungsstelle. Bande
5506,56	3		5550,—	1	

Die zweite weit charakteristischere Bandenstelle erstreckt sich von 5920—6370. Zunächst lasse ich in Tabelle V die überhaupt gemessenen Wellenlängen nebst Intensitätsangabe und kurzer Charakteristik der einzelnen Linien folgen.

Diese zweite Bandenstelle bezeichnet Lecoq[4]) mit $\gamma\, \delta\, \alpha$ in dem ohne Zufügung von Chlor erzeugten Spektrum. Die von ihm angewandte kleine Dispersion gestattet hier noch weniger einen Vergleich mit meiner Aufnahme. Eder und Valenta[5]) geben einige Zahlen für diese Bandengruppe. Nach ihnen gehören zum Chlorid Banden bei 5934, 6044, 6069, 6183, 6202, 6322, 6349; dagegen zum Oxyd Banden bei 5983 und 6265. Eine Photographie ist nicht veröffentlicht; vermutlich war jedoch die Dispersion so klein,

Tabelle V.

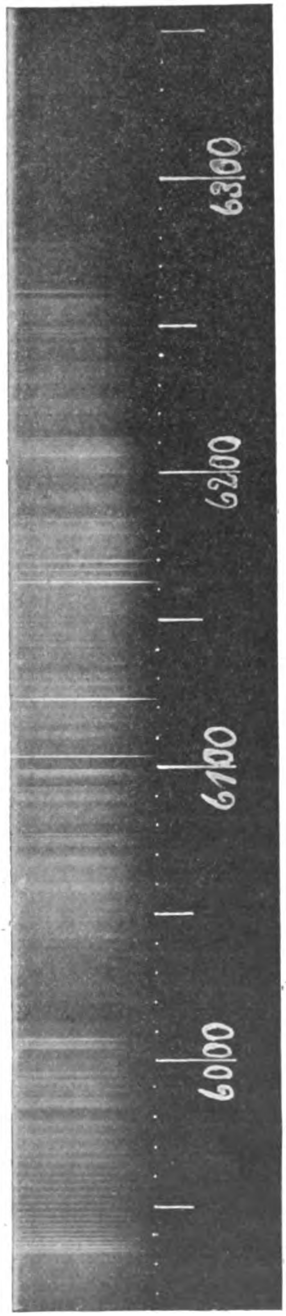
λ	i	Bemerkungen
5934,30	4	K. unscharf n. Violett; Bandengruppe (5934,30 bis 78,3)
34,93	1	
35,39	4	
35,73	4	K. " " "
36,82	4	
37,00	4	K. " " "
38,25	4	
38,41	4	K. " " "
39,94	4	K. " " "
41,61	4	K. " " "
43,38	3	K. " " "
43,96	2	
44,36	2	
44,81	2	
45,27	3	K.
46,91	2	
47,28	3	K.
47,82	1	
48,29	1	
48,93	2	
49,41	3	K.
49,83	1	
50,23	1	
50,59	1	
51.12	1	
51,37	2	
51,67	3	K.
52,06	1	
52,61	1	
53,13	2	
53,61	2	
54,05	3	K.
55,70	1	
56,01	2	
56,55	3	K.
56,99	2	
57,41	1	
58,44	1	
58,91	2	
59,28	3	K.
59,85	2	
62,2	2	K.?
65,5	2	K.? unscharf
69,—	1	K.?
73,9	2	K.?
78,3	3	K.?
83,46	3	breit (83,46 bis 86,88); Bande bis 5992,7 (83,46 bis 5992,—)
84,20	3	
84,63	3	
85,69	3	
86,20	3	
86,88	2	
87,85	2	
5992,—	2	unscharf

λ	i	Bemerkungen
5992,7	2	
6003,43	2	unscharf (6003,43 bis 04,02)
03,76	1	
04,02	2	
04,6	2	
05,1	2	
06,1	2	
06,412		z. Linienspektrum gehörig
73,04	4	unscharf n. Violett (73,04 bis 76,59)
74,07	4	
75,17	4	
76,59	4	
88,40	3	K. unscharf n. Violett breit; Bandengruppe (88,40 bis 92,80)
89,64	3	K.
90,37	3	K.
91,10	3	K.
91,91	3	K.
92,80	3	K.
97,01	4	unscharf n. Violett } Doppellinie
97,59	4	" " "
98,19	4	" " " } Doppellinie
98,60	4	" " "
6103,036	2	z. Linienspektrum gehörig
13,73	2	K. unscharf n. Rot?
14,4	2	K. " " " ?
20,95	2	
22,529		z. Linienspektrum gehörig
27,7	3	unscharf n. Rot
28,7	3	
61,592		Linienspektrum (61,592 bis 69,853)
62,466		
64,057		
66,737		
69,351		
69,853		
71,55	2	
72,7	3	breit
75,37	3	
78,1	2	
79,42	3	K. breit; unscharf n. Violett, Bandengruppe (79,42 bis 83,86)
79,90	1	K.
80,43	2	K.
81,02	2	K.
81,55	3	K.
82,25	3	K.
82,97	3	K.
83,86	4	K.
6184,96	3	

λ	i	Bemerkungen	λ	i	Bemerkungen
6185,52	2	} Doppellinie?	6213,69	1	
85,95	2		14,84	1	
86,8	3		16,61	2	unscharf n. Violett
89,3	1	} Bande?			
90,2	1		19,—		K. } Bande?
90,65	1		24,67	2	K.
92,76	2				
93,62	3		36,04	2	
95,00	2	unscharf	37,36	2	
95,32	2	„	46,61	2	unscharf n. Violett
			48,31	3	„ „ „
6205,72	4	K. } unscharf nach Violett Bandengruppe	49,51	3	„ „ „
06,06	1	K.			
06,48	2	K.	51,—		K. } Bande
06,96	2	K.	59,45	3	K.
07,55	3	K.			
08,21	3	K.	61,36	3	} Doppellinie
08,97	3	K.	62,13	3	
09,81	3	K.			
10,74	4	K.	76,5		K. } Bande
6211,77	4	K.	6278,00	2	K.

daß ein ins Einzelne gehender Vergleich mit meiner Aufnahme unmöglich ist. Aber es scheint mir zweifellos, daß ihrer ersten und dritten bis fünften Chloridbande meine aufgelösten Banden bei 5934, 6073, 6179 und 6205 entsprechen; dem ersten Oxydband entspricht wohl mein Band von 5983—5992.

Unter Zugrundelegung der Tabelle V und der beigegebenen Abbildung stellt sich das Bandenkonglomerat wie folgt dar: Etwa bei 5920 beginnt dasselbe mit einem fast kontinuierlichen Grunde, der aus dicht nebeneinander gelagerten dünnsten Linien besteht. Bei 5934 fängt eine erste, nach Rot laufende Gruppe von Banden an, deren Köpfe sich bis 5978 verfolgen lassen; ihr Abstand nimmt nach Rot hin zu, ihre Intensität ab. Von der sechsten oder siebenten Bande an zeigt sich ganz deutlich Auflösung der Banden in Linien, von denen ich einen Teil gemessen und in der Tabelle angegeben habe. Jede Bande ist nach Violett hin abschattiert. Die Linien sind nicht sehr scharf, und es sind nur so wenige vorhanden bis zur nächsten Kante, höchstens fünf, daß man die Struktur der einzelnen Banden nicht untersuchen kann. Die Abschattierung scheint aber mehr durch Abfall der Intensität von der Kante aus als durch wachsenden Abstand der Linien hervorgebracht zu werden. Das Ende dieser Bande läßt sich nicht angeben, da sich hinter 5978—6006 eine Anzahl stärkerer Linien auf dieselbe auflagert; 15 von diesen sind in der Tabelle enthalten. Bei 6006,412 erscheint



Photographie der zweiten Bandenstelle.

dann eine Linie, die ich wegen ihres Aussehens dem Linienspektrum des Calciums zuschreibe. Von dieser Linie an nach Rot zu folgt wieder ein fast kontinuierlicher, allmählich stärker werdender Grund, der von dünnen Linien gebildet wird; bei 6057 und bei 6067 rücken diese Linien besonders nahe zusammen, so daß wir hier Häufungsstellen erhalten. Dieser Grund wird von 6073—6076 unterbrochen durch eine Gruppe von vier nach Violett zu unscharfen Linien, die ich als wenig dispergierte Banden auffasse. Dann folgt von 6088 bis 6093 eine nach Rot zu laufende Bandengruppe; nur die beiden Köpfe 6088,40 und 6089,64 sind deutlich nach Violett abschattierte Banden. Bei 6097 und 6098 hebt sich hierauf je eine Doppellinie kräftig vom lichtschwachen Untergrunde ab. Dann treten die zum Linienspektrum gehörigen Linien 6103; 6122,5 und die ganze Liniengruppe von 6161—6169 aus dem Grunde hervor, der etwa von 6109 an stärker wird und einzelne seiner Linien zu messen gestattet; von 6113—6115 glaube ich eine nach Violett laufende Gruppe von fünf Banden annehmen zu dürfen; jedoch konnte ich nur die Wellenlänge der beiden stärksten, am violetten Ende liegenden Köpfe bestimmen. Eine nach Rot laufende Gruppe von Bandenköpfen, die ihrerseits nach Violett schattiert sind, folgt nun von 6179—6183,86; nach einigen weiteren Linien scheint zwischen 6189 und 6194 eine nach Rot laufende Bandengruppe zu liegen. Weiterhin kann man von 6205—6212 zehn nach Violett schattierte kräftige Bandenköpfe messen, die eine nach Rot laufende

Bandengruppe bilden. Dieses Band wiederholt in kleinerem Maßstabe das Bild der ersten Bandengruppe bei 5934. Dann verläuft das Bandenkonglomerat als allmählich schwächer werdender Untergrund bis zu seinem Ende bei etwa 6370; einige deutlicher hervortretende Linien sind in der Tabelle angegeben. Eine schwache Bande mit dem Kopfe 6224,67 scheint bei 6219 zu enden; weiterhin hebt sich eine Gruppe von drei nach Violett schattierten Linien

Tabelle VI.

Bandengruppe	a	$2b$	Nicht benutzt bei der Berechnung
I	16864,42	−0,3460	9, 23, 24, 25
II	16433,23	−0,1410	12
III	16190,93	−0,0963	20
IV	16115,12	−0,2314	—

Tabelle VII. Bande I.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
9	5934,30	16851,19	16850,41	0,78
10	35,73	47,14	47,12	0,02
11	37,00	43,52	43,49	0,03
12	38,41	39,53	39,51	0,02
13	39,94	35,18	35,18	0,00
14	41,61	30,47	30,51	−0,04
15	43,38	25,44	25,50	−0,06
16	45,27	20,09	20,13	−0,04
17	47,28	14,41	14,42	−0,01
18	49,41	08,38	08,37	0,01
19	51,67	02,00	01,97	0,03
20	54,05	16795,29	16795,22	0,07
21	56,55	88,25	88,13	0,12
22	59,28	80,54	80,69	−0,15
23	62,2	72,33	72,90	−0,57
24	65,5	63,05	64,77	−1,72
25	5969,—	16753,22	16756,30	−3 08

deutlich vom Grunde ab bei 6246—6250. Von 6251 an tritt nochmals ein Intensitätsmaximum auf, das bei 6259 scharf abgegrenzt ist und auch wohl als Bande aufgefaſst werden darf. Nach einer kräftigen Doppellinie bei 6262 folgen noch mehrere schwache Banden, von denen die stärkste bei 6276,5 endende ihren Kopf bei 6278,00 hat.

Die Struktur einiger Banden; das Deslandressche Gesetz.

Nach Deslandres' lassen sich die Schwingungszahlen der Linien einer aufgelösten Bande und ebenso diejenigen der Kanten einer

Gruppe von Banden[19]) nahezu durch die Formel $N = a + b n^2$ wiedergeben, wo a und b Konstante sind, n die Ordnungszahl einer beliebigen Bandenlinie, bzw. eines Kopfes in einer Gruppe ist, und

Tabelle VIII. Bande II.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
11	6088,40	16424,69	16424,70	−0,01
12	[88,97]	—	23,08	—
13	89,64	21,33	21,32	0,01
14	90,37	19,37	19,41	−0,04
15	91,10	17,41	17,37	0,04
16	91,91	15,21	15,18	0,03
17	6092,80	16412,82	16412,86	−0,04

Tabelle IX. Bande III.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
13	6179,42	16182,75	16182,80	−0,05
14	79,90	81,50	81,50	0,00
15	80,43	80,11	80,10	0,01
16	81,02	78,55	78,61	−0,06
17	81,55	77,17	77,02	0,15
18	82,25	75,34	75,34	0,00
19	82,97	73,47	73,55	−0,08
20	6183,86	16171.13	16171,68	−0,55

Tabelle X. Bande IV.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
3	6205,72	16114,17	16114,08	0,09
4	06,06	13,27	13,27	0,00
5	06,48	12,19	12,23	−0,04
6	06,96	10,94	10,95	−0,01
7	07,55	09,42	09,45	−0,03
8	08,21	07,70	07,71	−0,01
9	08,97	05,73	05,75	−0,02
10	09,81	03,54	03,55	−0,01
11	10,74	16101,14	01,12	0,02
12	6211,77	16098,47	16098,46	0,01

N die zugehörige Schwingungszahl bedeutet. Der Kopf der Bande hat die Schwingungszahl a, die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen sind gleich $2b$.

Vier der von mir beobachteten Bandengruppen lassen sich durch die Formel darstellen, nämlich die Gruppen:

I	zwischen	5934	und	5969,
II	„	6088	„	6093,
III	„	6179	„	6184,
IV	„	6205	„	6212.

Zunächst berechnete ich aus je drei Schwingungszahlen die zugehörigen Ordnungszahlen und dann mittels der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten a und b; die Schwingungszahlen, deren Benutzung mir hierbei nicht angebracht erschien, sind in der Tabelle VI neben den Konstanten a und $2b$ angegeben. Die Tabellen VII—X zeigen den Verlauf der vier Gruppen; sie enthalten außer den Ordnungszahlen und den Wellenlängen (λ) der Köpfe die zugehörigen — gemessenen — und die aus der Formel berechneten Schwingungszahlen pro Zentimeter $\left(\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8\right)$, sowie die Differenz beider.

Literatur.

1) Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110.** 1860. — Bunsen, Spektralanalytische Untersuchungen. Pogg. Ann. **155.** 1875.

2) Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 1863.

3) Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154.** 1864.

4) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Text und Atlas. Paris 1874.

5) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903. p. 91.

6) Ebenda, p. 333.

7) Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente, IV. Berlin 1891.

8) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena 1905.

9) Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Ztschr. f. wiss. Phot. **1903.**

10) Kochen, Der rote Teil des Eisenspektrums. Inaug.-Diss., Bonn 1907.

11) Kayser, Handbuch der Spektroskopie I.

12) Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens. Ann. d. Physik, **3.** 1900.

13) H. A. Rowland, A preleminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago 1896.

14) R. Thalén, Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **12.** 1—49. 1884.

15) H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Ann. d. Physik (4) **8.** 1902.

16) H. Hermann. Inaug.-Diss., Tübingen 1904.

17) Kirchhoff. Abhandl. d. Berl. Akad. 1861 und 1863.

18) Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. **103.** 1886.

19) Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes commune à plusieurs spectres des bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corp solide. C. R. **104.** 1887.

Beiträge zur Photochemie.

Ergänzende Bemerkung zu der Abhandlung: Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme.[1])

Von Max Trautz.

Im folgenden soll eine noch allgemeinere Formulierung der photochemischen Geschwindigkeitsgleichung (27)[2])

$$\frac{d \ln C_B}{dt} - 2\frac{d \ln C_A}{dt} = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} \cdot C_A \tag{27}$$

gegeben werden, die übrigens meiner früheren Abhandlung nichts prinzipiell Neues zufügt. In (27) waren C_A und C_B die Konzentrationen der Gase A und B im Zeitelement dt, $\mathfrak{J}_0$ die eingestrahlte Lichtintensität, $\varkappa$ die Absorptionskonstante, D die Schichtdicke der Flächeneinheit des Systems (da nur diese betrachtet wird, gleichzeitig das Volum V des Systems), T seine Körpertemperatur, T_1 die Strahlungstemperatur, R die Gaskonstante. Dabei galt die Voraussetzung, daß im Zeitelement dt [in Gl. (27) während der Reaktion, in (34) gerade beim stationären Zustand] im System gerade eben 2 Mol A und 1 Mol B vorhanden seien; so wurden besonders übersichtliche Gleichungen erhalten. Verläßt man die Voraussetzung und nimmt m Mol A, n Mol B an, wo m und n schließlich noch von der Zeit abhängen, so wird aus (27)

$$n\frac{d \ln C_B}{dt} - m\frac{d \ln C_A}{dt} = \mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} C_A \tag{27b}$$

aus der kinetischen Endgleichung (33) wird

$$\frac{d C_B}{dt} = \frac{K_1 C_A}{V} + k_1 C_A^2 - k_2 C_B = \frac{\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot (T_1 - T)}{R T_1 T} C_A + k_1 C_A^2 - k_2 C_B \tag{33a}$$

und damit wird aus der „Gleichgewichts"-Gleichung (34)

$$\frac{K_1 C_A}{k_1 V C_B} + \frac{C_A^2}{C_B} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\mathfrak{J}_0 \cdot \varkappa \cdot (T_1 - T)}{R T_1 T \cdot k_1} \cdot \frac{C_A}{C_B} + \frac{C_A^2}{C_B} \tag{34a}$$

Die Übereinstimmung von (33a) mit den Messungen von **Luther** und **Weigert**[4]) springt in die Augen, desgleichen die äußerst einfache Erweiterung des Massenwirkungsgesetzes.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht unterlassen, auf die Übereinstimmung meiner Grundannahmen mit denen von **Warburg**[5]) hinzuweisen. Leider war mir die Arbeit dieses Forschers bei dem am 3. Januar 1908 erfolgten Abschluß der meinen ebenso, wie die von W. **Wien**[6]) aus dem Jahre 1894 unbekannt. Letztere konnte ich wenigstens bei der Korrektur noch zitieren.

Wenige Wochen nach Abschluß meiner Arbeit, am 24. Januar 1908, hat endlich A. **Byk**[7]) in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Folgerungen auf Grund der **Warburg**schen Ansichten gezogen. Sie führten zwar zu Formeln, die wegen der Vernachlässigung der Inhomogenität und aus anderen Gründen von den meinen erheblich verschieden, komplizierter sind, doch freue ich mich, feststellen zu können, daß unsere Resultate im Hauptpunkt, der unabhängigen Formulierung von Licht- und Dunkelreaktion durchaus übereinstimmen.

Man wird aus den angeführten Gleichungen ersehen, daß sie sehr einfach sind, eine definierte Reaktionsordnung ergeben, auch für die Lichtreaktion, und was mir für ihre Verwendung im Gegensatz zu den **Byk**schen Gleichungen sehr wesentlich erscheint, sie sind (vgl. 33a) integrierbar und dazu noch sehr einfach integrierbar.

Anmerkungen.

1) M. **Trautz**, Ztschr. f. wiss. Phot. **6.** 169—194. 1908.
2) l. c. S. 181.
3) l. c. S. 171. Gleichung (3) fehlt auf der rechten Seite *Q* infolge Druckfehlers.
4) R. **Luther** und F. **Weigert**, Ztschr. phys. Ch. **51.** 297—328; **53.** 387. 1905.
5) **Warburg**, Ber. d. D. Phys. Ges. **5.** 753. 1907. (13. Dez.)
6) W. **Wien**, Wied. Ann. **52.** 132—165. 1894.
7) A. **Byk**, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 67—77. 1908. (24. Jan.); und später Ztschr. phys. Ch. **62.** 454—492. 1908.

Physikalisch-Chemisches Institut von Prof. G. **Meyer**,
Universität **Freiburg** i. B., 11. Mai 1908.

(Eingegangen am 13. Mai 1908.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Hans Schmidt. Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit. II. Teil: Vom Negativ zum Bild. 226 S. Berlin, G. Schmidt, 1907.

Der im Jahre 1905 erschienene erste Teil des Werkes bildete eine recht wertvolle Ergänzung zu den Lehrbüchern der Photographie, indem er zahlreiche, in den einführenden Werken meist fehlende Kunstgriffe, spezielle Methoden und Vorsichtsmaßregeln schilderte. Von dem gleichen Gesichtspunkt aus ist der zweite Teil verfaßt, der sich mit dem Positivprozeß, der Vergrößerung und der Fertigstellung der Bilder beschäftigt. Die Ausführungen sind klar und sachlich; das Material ist reichhaltig, ohne Nebensächliches zu bringen. Das Buch wird ohne Zweifel der Absicht des Verf. entsprechend dazu beitragen, „das große Heer der unrationell oder unwissentlich falsch oder unachtsam Arbeitenden zu verringern".

Karl Schaum.

Camille Poulenc. Les produits chimiques purs en photographie. 159 S. Paris, Ch. Mendel.

Das Buch ist vornehmlich für den nicht chemisch vorgebildeten Fach- oder Amateurphotographen bestimmt und soll ihm die Eigenschaften, die Anwendung und die Aufbewahrung der Präparate erläutern, sowie ihre Identifizierung und die Erkennung von Verunreinigungen ermöglichen. Die knapp gehaltenen Schilderungen sind leichtverständlich und sachlich; die neben den modernen Formeln angeführten vorsündflutlichen Symbole (wie $NaO \cdot CO_2 = 53$) sollten nur noch in geschichtlichen Werken zu finden sein.

Karl Schaum.

George E. Brown. The British Journal Photographic Almanac. 1908. 1380 S. London, H. Greenwood.

Der umfangreiche, mit guten Kunstbeilagen ausgestattete Band enthält ausführliche Fortschrittsberichte, darunter vornehmlich eine vom Herausgeber verfaßte Darstellung der Farbenphotographie nach Lumière und nach Warner-Powrie.

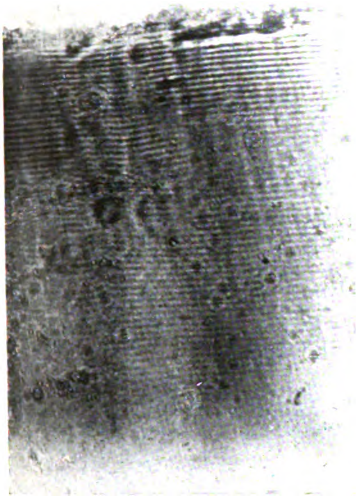
Karl Schaum.

Fritz Hoppe. Wie stellt man Projekte, Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf? 4. Aufl. 439 S. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Das innerhalb weniger Jahre in vier Auflagen erschienene reichhaltige und auf gründlichster Erfahrung des bekannten Verf. basierende Werk zeichnet sich, wie schon der Titel erkennen läßt, ganz besonders dadurch aus, daß es nicht lediglich die Anschaffungskosten, sondern auch die voraussichtlichen Betriebskosten und Rentabilitäten berücksichtigt, deren Außerachtlassung bei Entwürfen schon manchen zur Bevorzugung der bei der Anschaffung, nicht aber im Betrieb billigsten Anlage verleitet hat. Das für Käufer und Verkäufer gleich nützliche Buch wird sich auch bei Institutsanlagen als trefflicher Ratgeber erweisen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.



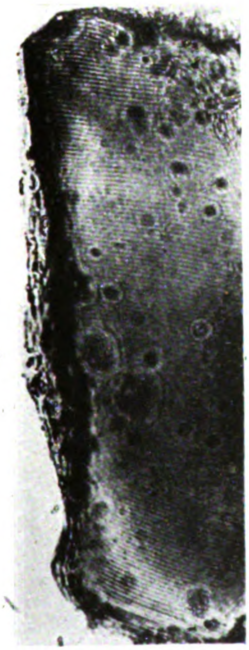
Figur 5.



Figur 6.



Figur 7.



Figur 8.



Figur 9.

Herbert E. Ives.

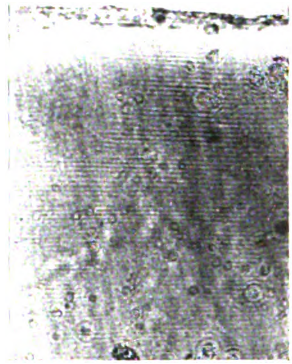
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



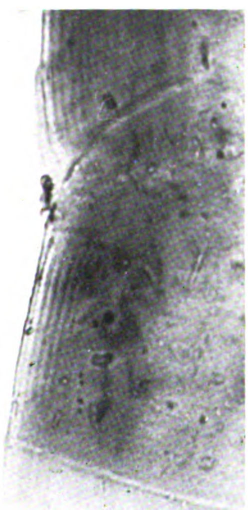
Figur 10.



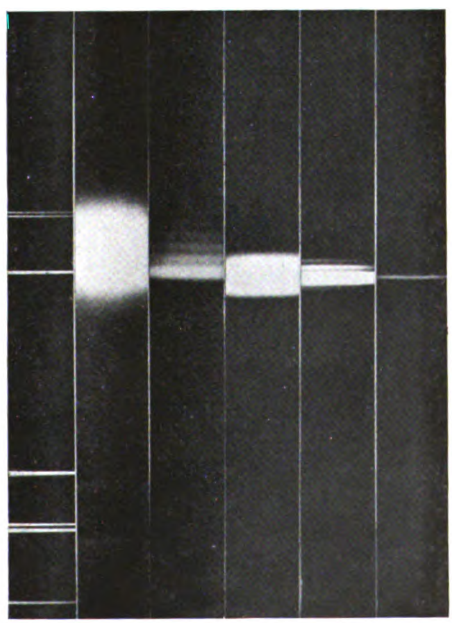
Figur 11.



Figur 12.



Figur 13.



Figur 14.

Herbert E. Ives.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 8.

Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung und Schluß.)

c) Der Einfluß des freigewordenen Halogens auf die photochemische Zerlegung des Silberhaloids.

Einen ganz andern Gesichtspunkt für die Auffassung der progressiven photochemischen Zerlegung der Silberhaloide gab H. Luggin.[143]) Er teilte mit, daß bei intensiver Belichtung eine verhältnismäßig größere Quantität des gebildeten Silbersubhaloids unter dem Einfluß des steigenden Halogendruckes dem Silberhaloid die Fähigkeit nimmt, Keimpunkte für die Metallabscheidung zu geben, und daß also halogenabsorbierende Substanzen (chemische Sensibilisatoren) das beste Mittel sind, den Halogendruck möglichst niedrig zu halten und dadurch die Solarisation zu verhindern. Er betrachtet also die Solarisation als eine Erscheinung der Verhinderung der Keimbildung. Sein Ausspruch: „Oft wird man den Beginn der Solarisation dadurch hinausschieben können, daß man kleinere Blenden wählt und dafür die Expositionszeit verlängert," wird bei Jodsilber-Gelatine bestätigt.[144])

Doch ist dieser Satz, daß die Halogenabsorption die Solarisation verhindert, im Widerspruch mit dem Vorangehenden. Ich habe darum diese Frage näher untersucht.

Das Silberhaloid wird zerlegt durch die Einwirkung des Lichtes, aber ein blanker Silberstab in dem Lichte dampfförmigem Halogen ausgesetzt, verbindet sich damit zu Halogensilber. In Gegenwart eines Überschusses von Halogen zersetzt sich also anscheinend das Silberhaloid nicht.

Eine hochempfindliche Bromsilber-Gelatineplatte, welche teilweise mit Kollodium übergossen war, wurde dem direkten Tageslichte ausgesetzt. Dabei wurde beobachtet, daß die photochemische Zersetzung unter dem Kollodium gegenüber derjenigen der freien Oberfläche bedeutend zurückblieb und sogar nach wochenlanger Belichtung nicht nennenswert zugenommen hatte. Die violettbraune Verfärbung zeigte sich nur an der freien Oberfläche und konnte durch vorsichtiges Abschürfen entfernt werden. Eine Platte, zu gleicher Zeit von der Glasseite belichtet, zeigte ebenso ein Zurückbleiben beim photochemischen Zersetzungsprozeß und hart an dem Glase bleibt das Bromsilber augenscheinlich fast unverändert. Die Diffusionsverhinderung des Halogens arbeitet also der Zersetzung entgegen. Beim Übermaße freigewordenen Halogens findet die umgekehrte Reaktion statt, was vollkommen in Übereinstimmung ist mit dem Rückgang des latenten Bildes bei Bromsilber durch Bromwasser, wie Lüppo-Cramer[145]) fand.

Die Diffusion des freigewordenen Halogens wird in der Reihe: Chlor, Brom, Jod stets in verringertem Maße stattfinden wegen der Steigerung im Atomgewicht.

Der H. Lugginsche Satz muß also in dem Sinne geändert werden, daß bei einer bestimmten Lichtintensität die progressiven und die regressiven Reaktionen in einen Gleichgewichtszustand geraten, der nur durch Halogenverlust überschritten wird. (Absorption durch die chemischen Sensibilisatoren und Diffusion.)

Dasselbe wurde schon früher in anderer Weise von J. Precht[146]) gesagt: „Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich mit Notwendigkeit die Anschauung, daß die Abspaltung von Brom aus Bromsilber im Licht schließlich einen Gleichgewichtszustand erreichen muß, bei dem die Reaktion nicht mehr fortschreitet."

Hiermit können die Abweichungen[147]) von der Reziprozitätsregel von R. Bunsen und H. Roscoe[148]) erklärt werden, wozu auch die soeben zitierten Erscheinungen bei Jodsilber-Gelatine gehören und der folgende merkwürdige Fall.

Während nach E. Englisch[149]) und Lüppo-Cramer[150]) die zweite Umkehrung der Solarisation bei Exposition der Platte im intensiven Sonnenlicht leicht auftritt, konnten A. und L. Lumière[151]) bei 10480000000 maliger Überbelichtung noch nicht einmal den zweiten neutralen Zustand Janssens erreichen.

Dies stimmt überein mit den Beobachtungen von Michalke,[152]) W. Abney[153]) und K. Schwarzschild,[154]) daß von der ein-

gestrahlten Energie um so weniger für den photochemischen Prozeß verwertet wird, je langsamer die Energie zuströmt, was nach obenstehendem jetzt nur als scheinbar aufgefaßt werden kann.

d) Die Entwicklung.

Zur Kenntnis des latenten Bildes kommt man durch die Entwicklung. Während die Belichtung eine Zersetzung des Silberhaloids verursacht mit quantitativ zunehmendem Silbersubhaloidgehalt, tritt beim Entwickeln nach einem gewissen Belichtungsmaximum eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit auf. Das Solarisationsphänomen ist also in dem Sinne eine Entwicklungserscheinung, daß die Entwicklung durch die veränderten Eigenschaften des latenten Bildes [155]) eine daraus hervorgehende Veränderung zeigt. Zur Erklärung der Solarisation ist also die Kenntnis des Wesens der Entwicklung nötig. Ohne dies bleibt die Solarisation ein unlösliches Problem.

Man unterscheidet zweierlei Entwicklungsmethoden: die physikalische und die chemische. [156]) Die physikalische Entwicklung kennzeichnet sich durch einen Niederschlag einer reduzierten Silberverbindung aus dem Entwickler auf dem belichteten Silberhaloid; die chemische durch eine Reduktion des belichteten Halogensilbers selber.

Von W. Ostwald, [157]) K. Schaum und W. Braun [158]) wurde vorausgesetzt, daß die Reduktion des Bromsilbers bei der chemischen Entwicklung erst dadurch zustande kommt, daß eine minimale Quantität Bromsilber in Auflösung geht als positives Silber- und negatives Haloid-Ion, wonach sich die reduzierte Substanz auf den Keimen niederschlägt. Es gelang Lüppo-Cramer [159]) zu zeigen, daß eine Anzahl Entwicklungsprozesse, die man früher für rein chemisch verlaufend ansah, nicht nur im Wesen wirklich physikalisch stattfanden, sondern daß jede chemische Entwicklung teilweise auch physikalisch geschah. Erst W. Scheffer [160]) zeigte durch eine mikroskopische Untersuchung, daß die ganze chemische Entwicklung im Wesen physikalisch stattfand, d. h. durch Molekular-Attraktion zwischen dem reduzierten Silberhaloid, der reduzierten Nährsubstanz, und den Keimen, welche durch die Belichtung entstanden sind und nach der gegebenen Theorie aus Silberhaloid bestehen. Hiermit ist also die veränderte Struktur der belichteten Bromsilber-Gelatineplatte vor und nach der Entwicklung erklärt. [161])

Nichtsdestoweniger zeigt die Entwicklung der photographischen Platte nach der sogenannten chemischen Methode wirklich einen

Unterschied gegenüber der physikalischen. Lüppo-Cramer[162]) gelang es zu zeigen, daß die Bildsubstanz bei einer sogenannten chemisch entwickelten Platte neben gewöhnlichem Silber bei der Reduktion noch ein Zwischenprodukt enthalten muß. Es liegt nahe, in Analogie mit dem bei der Wirkung von Licht, Stannochlorid u. a. beinahe stets von Silberhaloid über Subhaloid zu Silber führenden Reduktionsprozeß anzunehmen, daß auch bei der sogenannten chemischen Entwicklung die Reduktion ebenso verläuft.[163]) Es stellt sich dann heraus, daß man zwischen der chemischen und physikalischen Entwicklung den Unterschied hat, daß bei ersterer das Subhaloid schwerer aufgelöst wird (wodurch keine vollkommene Reduktion stattfinden kann) als bei letzterer. Zu gleicher Zeit ist hiermit das bei den verschiedenen Entwicklern mehr oder weniger starke Zurückgehen des entwickelten Bildes im Fixierbad verständlich, was dem bei den Auskopierpapieren mit Silberhaloid analog ist.[164])

Hiermit wird noch ein anderer scheinbarer Widerspruch erklärt. Sehen wir bei Chlorsilber eine geringere und bei Bromsilber eine größere Lichtempfindlichkeit auftreten, mit andern Worten, findet quantitativ dieselbe photochemische Zersetzung bei Bromsilber mit einer geringeren Lichtenergieabsorption statt als bei dem Chlorsilber, so sieht man andererseits bei der Schwärzungszunahme mit der Entwicklung, daß gerade das Umgekehrte stattfindet, worauf H. und R. E. Liesegang,[165]) E. König[166]) und Lüppo-Cramer[167]) hingewiesen haben. Bedenkt man, daß Chlorsilber eine höhere Lösungsfähigkeit bzw. die Fähigkeit besitzt, eine größere Anzahl Ionen in Lösung zu bringen als das Bromsilber, dann ist es verständlich, daß die Reduktion quantitativ in größerem Maße in der Zeiteinheit stattfinden kann, obgleich das Chlorsilber eine stabilere Verbindung ist als das Bromsilber.

Beim Jodsilber sehen wir dasselbe noch besser. Die Entwicklungsfähigkeit bzw. Löslichkeit ist dabei noch geringer, was mehrfach zu der unmotivierten Schlußfolgerung Veranlassung gegeben hat zu sagen, daß Jodsilber weniger lichtempfindlich ist als Bromsilber, während man doch bei der Daguerreotypie und dem nassen Kollodionsprozeß gerade das Umgekehrte beobachtet; dabei wird die Nährsubstanz für die Entwicklung von außen zugeführt. Lüppo-Cramer[168]) konnte denn auch Entwickler wie Amidol-Kaliumkarbonat, Triamidophenol, Diamidoresorcin und Triamidoresorcin, welche bei Bromsilber-Gelatine eine viel zu große Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, noch bei Jodsilber-Gelatine gebrauchen.

Die höhere Lichtempfindlichkeit, welche man bei Jodbromsilberplatten den Bromsilberplatten gegenüber hat, wodurch die dunkelsten Teile des Bildes besser durchgearbeitet erhalten werden, kann also gänzlich der schnelleren Keimbildung des Jodsilbers zugeschrieben werden, indem das Bromsilber als Nährsubstanz für den Entwickler Dienst leistet. Dieses ist noch weiter aus der optischen Sensibilisation von Jodbromsilber-Gelatineplatten ersichtlich. Während das Bromsilber sich sehr gut farbenempfindlich machen läßt, scheint dieses mit Jodsilber nicht der Fall zu sein, worauf J. M. Eder,[169]) Lüppo-Cramer[170]) und andere mehr hingewiesen haben. Doch lassen beide sich von den optischen Sensibilisatoren färben, aber die Jodbromsilberplatte verhält sich dabei mehr wie eine Jodsilberplatte.

e) Die Silbersubhaloide des latenten Bildes.

Gelegentlich der 79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte 1907 in Dresden, ist von W. Scheffer[171]) eine Solarisationstheorie mitgeteilt worden, welche auf seinen mikroskopischen Untersuchen[172]) begründet, die Solarisation erklärt.

Beim Entwickeln der belichteten Bromsilber-Gelatineplatte schicken bestimmte Körner (Ausgangskörner) Keime aus, auf denen die reduzierte Substanz sich festsetzt, dadurch daß andere Körner (Nährkörner, früher Lösungskörner genannt) in dem Entwickler gelöst werden und das Anwachsen der Keime verursachen. In einer sehr stark belichteten Emulsion „explodieren" zu viel keimgebende Körner und bleiben nicht hinreichend Nährkörner übrig, so daß kein Bild von genügender Dichtigkeit entstehen kann. Diese Theorie beruht also auf dem Übergang von Nährkörnern in keimgebende durch die Belichtung oder besser gesagt von Silberhaloid in Silbersubhaloid.

Diese Theorie ist nicht in Einklang zu bringen mit den von J. Sterry,[173]) J. M. Eder[174]) und Lüppo-Cramer[175]) gefundenen Tatsachen, daß bei primärer Fixierung auch Solarisation auftreten kann; denn hierbei wird ja die Nährsubstanz von außen zugeführt. Dasselbe hat man bei der Daguerreotypie.

Auch die Solarisationstheorie von B. Homolka:[176]) „In der Abnahme des Bromsilbervorrates erblicke ich den Grund der Solarisation" ist hiermit nicht in Einklang zu bringen, abgesehen noch von der Tatsache, daß sie beide nicht imstande sind, die zweite Umkehrung der Solarisation zu erklären, und keine Rechenschaft

geben von der Tatsache, daß man sogar bei den stärksten Überbelichtungen in der Emulsion immer noch ein Übermaß an Silberhaloid, d. h. Nährsubstanz, zeigen kann.

Es stellt sich also heraus,[177]) daß der Silbersubhaloidkeim seine Keimeigenschaft bei weiterer Belichtung verliert, das heißt durch die weitere photochemische Zersetzung übergegangen ist in ein anderes Subhaloid mit geringerem Halogengehalt, welches keine Keimeigenschaft besitzt. Nennen wir ersteres das α-Silbersubhaloid und das zweite das β-Silbersubhaloid.

Das Wiederauftreten der Entwicklungsfähigkeit bei fortgesetzter Belichtung, die sogenannte zweite Umkehrung der Solarisation könnte man dann wieder entweder einem neu gebildeten γ-Silbersubhaloid zuschreiben oder, da die dritte Umkehrung nicht sicher konstatiert ist, einem metallischen Silberkeime oder, was ebenso gut möglich ist, beiden. Hierbei muß direkt in den Vordergrund gestellt werden, daß es eben noch nicht ausgeschlossen ist, daß vor dem α-Silbersubhaloid noch ein oder mehrere halogenreichere Subhaloide gebildet werden, welche keine Keimeigenschaft besitzen, denn eine primäre Belichtung der Platte unter dem Schwellenwert weist auf stattgefundene photochemische Zersetzungen durch das Auftreten der Autosensibilisation[178]) hin, so daß der Schwellenwert nicht als mit der photochemischen Induktion[179]) identisch betrachtet werden kann. Ebensowenig darf man aus obenstehendem die Schlußfolgerung ziehen, daß das α- oder β-Silbersubhaloid nicht aus mehr als einem Silbersubhaloid besteht.[180]) Aus all diesem geht also hervor, *daß man Lichtempfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit keinesfalls identifizieren darf,* wie allgemein getan wird.

f) Die Theorie des Herschel- bzw. Clayden-Effekts.

Schon beim Besprechen des Herschel- und Clayden-Effekts ist angegeben, wie man ziemlich allgemein versucht hat diese Erscheinungen durch die Annahme zu erklären, daß das belichtete Silberhaloid durch eine zweite Belichtung wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wurde oder seine Empfindlichkeit verliert (Identifizierung von Lichtempfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit), worüber J. M. Eder[181]) die Bemerkung macht: „Diese Beobachtung läßt sich mit den bekannten Theorien der Entstehung der Lichtbilder schwer erklären.“

R. W. Wood[182]) versuchte später eine Erklärung zu geben durch die mechanische „Strain Theory“ von J. C. Bose,[183]) welche

von E. Englisch [184]) als nicht stichhaltig kritisiert wurde. Dieser Autor [185]) selbst nimmt ebenso wie H. W. Vogel [186]) an, daß die ursprüngliche von J. Herschel beobachtete Erscheinung Solarisation ist. Den Clayden-Effekt erachtete E. Englisch [187]) als vielleicht aus den von ihm, wie er meinte, neu entdeckten Periodizitäten erklärlich.

L. Weber [188]) vertrat die Auffassung, daß das Bromsilber zuerst eine Abnahme und darauf eine Zunahme an Lichtempfindlichkeit zeigt (Identifizierung von Lichtempfindlichkeit mit Entwicklungsfähigkeit), wodurch bei äußerst kurzen Belichtungen nur die Abnahme auftritt. Dies ist nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, daß die primäre Belichtung an und für sich schon imstande ist, ein entwickelbares Bild zu erzeugen und daß bei einer kontinuierlich fortgesetzten Belichtung diese Erscheinung nie beobachtet worden ist.

W. Abneys Oxybromid-Theorie kann außer Betracht gelassen werden, da er die Erscheinung für Solarisation hielt, wobei sie schon behandelt worden ist.

Für das Auftreten des Herschel-Effekts ist nötig, daß die primäre Belichtung über dem Schwellenwert der Platte stattfinden muß. Es muß also ein α-Silbersubhaloid gebildet worden sein.

Daß durch die sekundäre Belichtung eine regressive Reaktion zwischen dem α-Silbersubhaloid und dem Halogen auftreten sollte, ist darum nicht anzunehmen, da bei weit vorgerückten Belichtungen der Herschel-Effekt mit der Solarisation zusammenfällt, wobei schon die Bildung des β-Silbersubhaloids ohne Keimeigenschaft konstatiert worden ist. Auch die bereits erwähnten Abneyschen Versuche zeigen, daß eine Halogenabsorption die Erscheinung fördert. Die sekundäre Belichtung arbeitet also derart, daß das durch die primäre Belichtung photochemisch gebildete α-Silbersubhaloid schneller zu β-Silbersubhaloid reduziert wird, ehe sich von neuem α-Silbersubhaloid hat bilden können. (Dabei kann es geschehen, daß das α-Silbersubhaloid schon völlig photochemisch zersetzt ist, bevor das Silberhaloid von neuem solches hat liefern können. Dieses geht hervor aus der Besprechung von Figur 9. Die photochemische Induktion des α-Silbersubhaloids liegt also tiefer als der Schwellenwert des Silberhaloids. *Man hat also in dem α-Silbersubhaloid eine Substanz größerer Lichtempfindlichkeit als das Silberhaloid.*

Wird bei der sekundären Belichtung die ursprünglich anwesende α-Silbersubhaloidmenge überschritten, dann bekommt man wieder

eine normale Kopie. Die kritische Belichtung ist also diejenige, wobei die sekundäre Belichtung *dieselbe Menge* α-Silbersubhaloid bildet, welche nach der primären Belichtung anwesend war.[240]) Die beste Gradation der polarisierten Kopie beim Herschel-Effekt erreicht man also, wenn man bei der sekundären Belichtung mit schwächeren Lichtintensitäten wirkt, wie fast alle erwähnten Versuche dartun.

Der verbesserte Lugginsche Satz sagt, daß bei einer bestimmten Lichtintensität die progressiven und die regressiven Reaktionen beim Silberhaloid in einen Gleichgewichtszustand kommen, wenn nicht das freigewordene Halogen entfernt wird. Diese Halogenentfernung, sei es durch Diffusion, sei es durch chemische Sensibilisatoren, ist also von überwiegendem Einfluß auf das Zustandekommen des Herschel-Effekts. Das am besten gelungene Experiment bekommt man also mit einer Emulsion, welche das freigewordene Halogen direkt absorbiert, oder besser, wenn man die Platte zwischen der primären und der sekundären Belichtung lange Zeit aufbewahrt, wodurch das freigewordene Halogen aus der Emulsion diffundiert. Behandeln der Platte nach der primären Belichtung mit einer halogenabsorbierenden Substanz, wie es W. Abney tat, ist noch einfacher und wir können also das von H. W. Vogel[189]) angegebene Judsonblau als einen sich wahrscheinlich analog verhaltenden Stoff auffassen.

Darum zeigt die direkte Zersetzung des Silberhaloids bei langsam wirkenden Reduktionsmitteln, wie bei den Sterryschen Versuchen und den Figuren 8 und 9, wobei also das freigewordene Halogen direkt gebunden wird, so schön den Herschel-Effekt.

Die Villardsche Mitteilung, daß nicht alle Emulsionen für dieses Experiment gleich geeignet sind, ist hiermit verständlich: In den verschiedenen Emulsionen hat man qualitativ und quantitativ verschiedene chemische Sensibilisatoren.

Ebenso wird jetzt das Wesen der Erscheinungen bei der intermittierenden Belichtung deutlicher.

Daß hierbei der Effekt der Entwicklung (darum noch nicht die photochemische Zersetzung) auf die Bromsilbergelatine sich stets etwas geringer gestaltet als derjenige bei derselben Menge kontinuierlicher Belichtung wurde von W. Abney,[190]) K. Schwarzschild[191]) und anderen beobachtet. Viele Anfänger in der Photographie haben dasselbe beobachtet beim zweimal hintereinander erfolgten Aufnehmen verschiedener Objekte auf derselben Platte.

Dabei kann man sehr gut beobachten, daß man nicht die Summierung der beiden Bilder erhält, sondern daß an einer Stelle das eine, an der anderen Stelle das andere Bild dominiert.

Nach K. Schwarzschild hängt das Resultat bei dem Intermittieren der Belichtung unter anderem mehr von dem Verhältnis der Zwischenzeit zu der Dauer der gesonderten Belichtung ab; je länger die Zwischenzeit, desto geringer ist der Entwicklungseffekt.

Von der Dauer der gesonderten Belichtung ist die quantitative Halogenbildung abhängig. Je länger die Zwischenzeit dauert, desto mehr hat das Halogen die Gelegenheit durch Diffusion zu entweichen oder durch einen chemischen Sensibilisator absorbiert zu werden; desto eher wird die nächste Belichtung das α-Silbersubhaloid in β-Silbersubhaloid und Halogen photochemisch zersetzen, wodurch der Entwicklungseffekt, abgesehen noch von der von neuem zu überschreitenden photochemischen Induktion, unter der Summe der Komponenten bleiben wird.

Der Lichtempfindlichkeitsunterschied zwischen dem Silberhaloid und dem α-Silbersubhaloid zeigt sich nach den erwähnten Versuchen in höherem Maße abhängig von der Lichtart bei der sekundären Belichtung. Je unempfindlicher das Silberhaloid und je empfindlicher das α-Silbersubhaloid für eine bestimmte Farbe sein wird, desto schöner wird der Herschel-Effekt auftreten. Je geringer dieser Unterschied ist, desto schneller wird das Silberhaloid neue α-Silbersubhaloidkeime herstellen;[193]) die Polarisation tritt dann wohl wahrnehmbar auf, aber die minimale Entwicklungsfähigkeit wird schnell erreicht. Weiter ist dies natürlich auch abhängig von der anwesenden α-Silbersubhaloidmenge, d. h. der Dauer der primären Belichtung. Eine vollkommene Aufhebung der Entwicklungsfähigkeit braucht dann nicht aufzutreten.

Die auftretende Farbenempfindlichkeit beim Herschel-Effekt ist also der andern Farbenempfindlichkeit des α-Silbersubhaloids zuzuschreiben. Keine einzige andere von den bis jetzt ausgesprochenen Theorien des latenten Bildes vermag diese Erscheinung so einfach zu erklären wie die Subhaloidtheorie. Bei den Subhaloiden hat man doch mit Farbstoffen von ganz anderer Farbe als das Halogensilber zu tun, also mit einem ganz anderen Absorptionsspektrum, womit die Möglichkeit einer ganz anderen Farbenempfindlichkeit gegeben ist, wie auch wirklich aus den Versuchen von O. Wiener [194]) hervorgeht.

P. Villard erwies spektroskopisch, daß der größte Unterschied zwischen dem Schwellenwert des Silberhaloids und der photoche-

mischen Induktion des α-Silbersubhaloids im Roten liegt, daß also das α-Silbersubhaloid eine rotempfindliche Substanz ist. Setzt man eine Bromsilber-Gelatineplatte der Einwirkung eines kontinuierlichen Spektrums aus, dann wird die Entwicklungsfähigkeit bei zunehmender Belichtung vom Blauen nach dem Roten weiterschreiten. Während sich nach der Entwicklung herausstellt, daß bei zunehmender Belichtung die Dichtigkeit der Platte um und im Blauen zunimmt, zeigt das Gelb, das Orange und vor allem das Rot fortgesetzt eine sehr geringe Dichtigkeit. Es stellt sich heraus, daß die Ursache, warum die Dichtigkeit des Bildes nicht über ein Maximum geht, welches sehr tief liegt, dem Umstand zuzuschreiben ist, daß das α-Silbersubhaloid selbst eine viel höhere Rotempfindlichkeit besitzt als das Silberhaloid, so daß schon sehr schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wobei in einem progressiv verlaufenden Prozeß gleichviel α-Silbersubhaloid gebildet als vernichtet wird.

Die Substanz des entwicklungsfähigen latenten Bildes wird als mit dem Carey Leaschen Photohaloid identisch betrachtet. Wie verhält sich dieses nun im roten Lichte?

M. Carey Lea [195]) setzte sein rosofarbiges Photohaloid der Einwirkung eines Spektrums aus; während unter allen Farben das Photohaloid sich veränderte, blieb es im Roten unverändert: „in the red it remained unchanged". *Hieraus geht also hervor, daß der Subhaloidkeim des latenten Bildes eine andere Substanz sein muß, als das Carey Leasche Photohaloid.*

Das Verhalten der Röntgenstrahlen ist von dem der anderen Lichtarten verschieden.[196]) Nach P. Villard, R. Luther und W. A. Uschkoff und R. W. Wood zeigen sie bei sekundärer Belichtung keinen Herschel-Effekt. Man kann dies nicht einer Unempfindlichkeit des α-Silbersubhaloids den Röntgenstrahlen gegenüber zuschreiben. Zwar haben F. Hausmann [197]) u. a. mitgeteilt, daß Röntgenstrahlen keine Solarisation gaben und also keine Bildung von β-Silbersubhaloid auftrat, aber P. H. Eykmann [198]) und später K. Schaum und W. Braun [199]) konnten zeigen, daß dieses wohl der Fall ist. Das α-Silbersubhaloid ist also auch für Röntgenstrahlen empfindlich und das Ausbleiben des Herschel-Effekts muß also wahrscheinlich dem Umstande zugeschrieben werden, daß das Silberhaloid den Röntgenstrahlen gegenüber einen gleich großen oder geringeren Schwellenwert besitzt als die photochemische Induktion des α-Silbersubhaloids. Bei der Röntgenographie würde dann durch die intermittierende Belichtung, abgesehen von der bei jedem

Schlag von neuem zu überschreitenden photochemischen Induktion, kein photographischer Effekt erhalten werden, der unter demjenigen einer event. kontinuierlichen Bestrahlung liegen würde.

g) Die Wirkung der chemischen Sensibilisatoren.

Aus dem abgeänderten Lugginschen Satze geht deutlich hervor, wie die chemischen Sensibilisatoren durch die Halogenabsorption den photochemischen Zersetzungsprozeß der Silberhaloide fördern. Sie wirken also *regressionshindernd.*

Lüppo-Cramer[200]) beschreibt folgenden Versuch, welcher dies bestätigt. Präzipitiertes Chlorsilber zeigt weder bei Gegenwart von Silbernitrat noch von Ammoniak, beides chlorabsorbierende Agenzien, bei seiner photochemischen Zersetzung eine Spur erhöhter Lichtempfindlichkeit; in einer Emulsion, in der also die schnelle Entweichung des freigewordenen Halogens verhindert wird, bemerkt man die Wirkung der chemischen Sensibilisatoren. Hieraus geht also hervor, daß der chemische Sensibilisator keineswegs auf das Silberhaloid einwirkt.

Schon aus den größeren Abweichungen der Reziprozitätsregel in einer Bromsilber-Gelatineplatte bei sehr schwachen Lichtintensitäten geht hervor, daß die Gelatine kein chemischer Sensibilisator ist, was auf anderem Wege experimentell von Lüppo-Cramer[201]) erwiesen wurde.

Während die chemischen Sensibilisatoren beim Auskopierprozeß sehr günstig wirken, sind sie bei den Silberhaloidemulsionen mit Entwicklung von keinem oder sogar schädlichem Einfluß, worauf Lüppo-Cramer[202]) hinwies. Bedenkt man, daß der α-Silbersubhaloidkeim selbst ein sehr lichtempfindlicher Stoff ist, der unter Halogenverlust in das β-Silbersubhaloid ohne Keimeigenschaft übergeht, dann ist es klar, daß ein chemischer Sensibilisator, der zu aktiv ist, nicht die Entwicklungsfähigkeit fördert.

Eine Anzahl chemische Sensibilisatoren sind aber zu gleicher Zeit Oxydationsmittel. Aus vorstehendem geht hervor, daß die Oxydation das β-Silbersubhaloid in α-Silbersubhaloid (Aufhebung der Solarisation) umwandelt, was man sich vorstellen kann durch die Gleichung:

β-Silbersubhaloid + Sauerstoff = Silberoxyd + α-Silbersubhaloid,

das weiter oxydiert werden kann nach der Gleichung:

α-Silbersubhaloid + Sauerstoff = Silberoxyd + Silberhaloid.

Diese Reaktion scheint bei den Subbromiden oft sehr langsam zu verlaufen.

Hierdurch können Komplikationen auftreten, so daß der chemische Sensibilisator auf der einen Seite die photochemische Reduktion fördert, an der anderen Seite wieder das gebildete β-Silbersubhaloid partiell in α-Silbersubhaloid umwandelt. In diesem Falle hat man eine für den Entwicklungsprozeß günstige Wirkung des chemischen Sensibilisators, wie es der Fall ist bei der Jodsilberkollodionplatte mit Silbernitrat, das in Gegenwart des Lichtes ein starkes Oxydationsmittel ist,[203]) und es ist fraglich, ob die sogen. Aufhebung der Solarisation nicht ebenso diesem Umstande zugeschrieben werden muß, also eine wirkliche ist.

h) Der Sitz des latenten Bildes.

Läßt man Silberhaloide sich photochemisch zersetzen, so bemerkt man dabei direkt den großen Einfluß der Korngröße. Während feinkörniges Chlor- oder Bromsilber sich schnell zersetzt, letzteres in noch schnellerem Maße als ersteres, bleibt die direkt sichtbare Zersetzung der grobkörnigen Silberhaloide dabei zurück. Durch den abgeänderten Lugginschen Satz ist dies direkt erklärbar. An der Oberfläche des Silberhaloidkornes kann das freigewordene Halogen besser entweichen, resp. gebunden werden, in dem Korne wirkt es regressiv, so daß von außen nach innen die Progression abnehmen wird.

Auch H. Luggin[204]) weist auf dasselbe bei Jodsilber hin. Aber sogar in sehr fein verteiltem Zustande findet die direkt sichtbare photochemische Zersetzung nicht schnell statt. Das freigewordene Jod diffundiert infolge seines höheren Atomgewichts nicht nur langsamer, sondern ist dabei noch eine feste Substanz. Bei Absorption dieses Jods z. B. durch Silbernitrat tritt sicher die photochemische Zersetzung schneller auf; es ist also erklärlich, wie ein lichtempfindlicheres Silberhaloid doch eine weniger weit vorgerückte photochemische Zersetzung geben kann.

Die Oberflächenzersetzung des Silberhaloidkornes zeigt zu gleicher Zeit, daß hier auch der Sitz des latenten Bildes zu suchen ist. (Zu derselben Anschauung sind auch H. Luggin,[205]) sowie Fr. Kogelmann,[206]) geführt worden, obschon ich ihre Herleitung nicht ganz unterschreiben kann.) Dies ist aus weiteren Ergebnissen noch mehr zu konstatieren. So gehen die von W. Scheffer[207]) entdeckten Ablagerungen des von dem Entwickler reduzierten Silberhaloids

stets von der Oberfläche des Silberhaloidkornes aus, was aus einem von ihm publizierten Mikrophotogramm ersichtlich ist; ferner wies Lüppo-Cramer[208]) auf die Abhängigkeit der Farbstoffmenge bei der optischen Sensibilisation von der zu färbenden Oberfläche (der Korngröße) bei Chlor- und Bromsilber hin.

i) Theorie der Solarisation.

Ist darauf hingewiesen, daß man beim Auftreten der Solarisation bei primärer Fixierung und sekundärer Entwicklung das Bestehen eines Silberhaloids annehmen kann, das keine Keimeigenschaften für die Entwicklung besitzt, so ist damit die Solarisationserscheinung noch nicht erklärt.

Der größeren Deutlichkeit halber wird in den folgenden Zeilen eine photochemische Zersetzung mit direkter Bindung des freigewordenen Halogens vorausgesetzt. In Wirklichkeit wird der Verlauf nicht so sein, wie unten angegeben wird, da die verschiedenen Platten je nach ihrer Fabrikationsart sich verschieden verhalten werden; hierbei ist ja nicht nur die Menge des chemischen Sensibilisators, sondern auch die Schnelligkeit, womit dieser das freigewordene Halogen binden wird, von Einfluß.

Belichtet man eine photographische Platte immer länger, dann wird das Silberhaloid stets α-Silbersubhaloid bilden, das als Keim für die Entwicklung fungiert. Aus dem Herschel-Effekt geht aber hervor, daß dieses α-Silbersubhaloid an sich schon eine sehr lichtempfindliche Verbindung ist, so daß nicht anzunehmen ist, daß eine fortwährende Aufhäufung von Keimen stattfindet. Das α-Silbersubhaloid verwandelt also schnell in β-Silbersubhaloid und Halogen. Demzufolge tritt an der Oberfläche der Silberhaloidkörner eine Gleichgewichtslage auf, wobei die Anzahl vorrätiger Keime abhängig ist von der Bildung und der Vernichtung.

Nimmt die Menge des übrig bleibenden Kornoberflächen-Silberhaloids ab, dann wird die quantitative Bildung des α-Silbersubhaloids auch abnehmen, und da dieses selbst eine größere Lichtempfindlichkeit besitzt, wird die Folge davon auch eine quantitative Abnahme sein, mit anderen Worten die Entwicklungsfähigkeit nimmt ab, d. h. die Solarisation tritt auf.

Diese Erscheinung ist also ganz abhängig von der zur Verfügung stehenden Kornoberfläche (Korngröße). Bei seinen experimentellen Untersuchungen wies Lüppo-Cramer[209]) öfters auf diese

Tatsache hin: „So spielt andererseits die Größe des ursprünglichen Bromsilberkornes eine ganz bedeutende Rolle bei der Entstehung des Solarisationsbildes."

Je kleiner das Silberhaloidkorn, je größer also die Oberflächen-Silberhaloidmenge bei gleicher Totalmenge des Silberhaloids, desto weiter kann die photochemische Zersetzung fortschreiten, ohne daß eine Abnahme der Entwicklungsfähigkeit auftritt.[210])

In Wirklichkeit findet dies natürlich nicht so schnell statt. Die verschiedenen Fabrikate enthalten qualitativ und quantitativ verschiedene chemische Sensibilisatoren. Dies hat mit der Diffusionsverhinderung zur Folge, daß die verschiedenen Plattenfabrikate nach verschiedenen Belichtungen zu solarisieren anfangen.

Die Thiosulfatreaktion zeigt Erscheinungen, welche jetzt erklärlich sind. Die Subhaloide zerfallen durch das Thiosulfat in Silber und Halogensilber, welches schließlich in Silberthiosulfat umgesetzt als Doppelsalz in Auflösung geht. Anstatt des α-Silbersubhaloidkeimes und des β-Silbersubhaloids tritt also Silber auf, welches ebenfalls Keimeigenschaft besitzt, was aus der Entwicklungsfähigkeit primär fixierter Platten hervorgeht. Starke Solarisation erzeugt aber nach primärer Fixierung beim Entwickeln auch noch Solarisation, so daß die Reaktion zwischen β-Silbersubhaloid und Thiosulfat eine langsam verlaufende sein muß, wie es der schon zitierte Oxydationsprozeß oft ist. Behandelt man also eine hoch empfindliche Platte mit großen Körnern, das heißt mit einer geringen Oberfläche oder — mit anderen Worten — mit einer geringen β-Silbersubhaloidmenge, dann wird die Reaktion in der Gelatine schneller abgelaufen sein als bei einer größeren β-Silbersubhaloidmenge in derselben Gelatine, wie bei feinkörnigen Emulsionen. Die Entwicklungsfähigkeit wird also eine Vermehrung (nicht zu verwechseln mit Beschleunigung) zeigen, so daß die Solarisation je nach der Konzentration der gebrauchten Thiosulfatlösung und der Dauer der Einwirkung, weniger, mehr oder total aufgehoben sein wird.

Diese Erscheinung wurde experimentell beobachtet von Kogelmann,[211]) Vidal[212]) und E. Englisch,[213]) während Lüppo-Cramer[214]) bei primär fixierten hochempfindlichen grobkörnigen Platten, welche langsamer fixieren als feinkörnige, die Solarisation überhaupt nicht beobachten konnte.

Ganz analog verhält sich das Rhodansalz, wie von Lüppo-Cramer[215]) angegeben wurde, bei der Aufhebung der Solarisation.

k) Die Sabatiersche Polarisation.

Bei der Sabatierschen Polarisation ist die starke Abnahme (Aufhebung) der Entwicklung nicht dem Abnehmen der Anzahl Keime zuzuschreiben, da diese doch schon ihre Funktion erfüllt haben.[216]) Die Verringerung der Entwicklung kann nur eine Abnahme der Entwicklungsgeschwindigkeit sein, was einer starken Verringerung, wenn nicht völligem Fehlen von Nährsubstanz zuzuschreiben ist. Die gegebene Theorie der sogen. chemischen Entwicklungsmethode zeigt, daß das Silbersubhaloid eine geringere Löslichkeit im Entwickler besitzt, als das Silberhaloid. Darum kann das schneller in Auflösung gehende Silberhaloid nach der Reduktion sich auf den Keim niederschlagen, der an seiner Stelle noch unverändert bleibt. Sobald also die sekundäre Belichtung intensiv stattfindet, wird die Nährsubstanz mit Subhaloid umhüllt werden, wodurch also die Entwicklungsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Dies wird im Entwickler noch schneller geschehen, weil dieser eine halogenabsorbierende Substanz ist.

Wir haben es also hier mit einem Phänomen zu tun, das im Wesen keine Solarisation ist, obwohl es oberflächlich betrachtet, damit viel Ähnlichkeit zeigt.

l) Die Abweichungen bei der optischen Sensibilisation.

1873 publizierte H. W. Vogel[217]) seine Entdeckung der optischen Sensibilisatoren, wobei er zeigte, daß durch Färbung der Emulsion mit organischen Farbstoffen die Lichtempfindlichkeit der Platte für bestimmte Farben zunahm. Seine Ergebnisse wurden von Monckhoven, M. Carey Lea und Spiller[218]) bestritten, von E. Becquerel[219]) jedoch bestätigt. H. W. Vogel erklärte die Erscheinung durch das Drapersche Absorptionsgesetz[220]): nur diejenigen Lichtstrahlen können photochemische Wirkung an einer Substanz verursachen, welche von ihr absorbiert werden. J. M. Eder[221]) bestätigte dies durch folgende Sätze: „Die Farbstoffe müssen das Bromsilberkorn färben. Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisieren, sind auch alle sogen. substantive Farbstoffe, d. h. sie färben die Substanzen unmittelbar und zwar wahrscheinlich durch Molekularattraktion.“ A. v. Hübl[222]) bestätigte diese Sätze experimentell für Kollodionemulsionen. Weiter erklärte J. M. Eder[223]) das Wesen dieses Phänomens als eine Energie-Übertragung.

Hiermit waren also die Bedingungen festgestellt, unter denen die optische Sensibilisation auftreten konnte. Die Praxis zeigte solche

Abweichungen, daß man unmöglich die Draperschen und Ederschen Sätze im umgekehrten Sinne verwenden konnte.

So zeigen eine Anzahl rote Sensibilisatoren an der Stelle maximaler Absorption keine maximale Lichtempfindlichkeitsteigerung. Durch Identifizierung der Begriffe Entwickelbarkeit und Lichtempfindlichkeit war diese unbewiesene Auffassung ermöglicht. Besser also war es zu sagen: keine maximale Entwickelbarkeitsteigerung.

A. v. Hübl[224]) erklärte diese Abweichungen durch eine Art Schirmwirkung des Farbenstoffsensibilisators. Auch J. M. Eder[225]) betrachtet dies als möglich. Der Gebrauch eines geringen Überschusses des Farbstoffsensibilisators läßt diese Schirmwirkung deutlich erkennen, während bei den in der Praxis gebräuchlichen, äußerst verdünnten Farbstofflösungen diese Wirkung so minimal ist (wenn man noch dabei bedenkt, daß die Platte ausgewaschen wird und dasselbe bei Kollodium-Emulsion auch zu beobachten ist, worauf E. Albert[226]) hinwies), daß jene Tatsache ihr allein nicht zugeschrieben werden kann. E. Albert[227]) sucht die Ursache in einer Beziehung zwischen der anomalen Dispersion des Farbstoffes und der sensibilisierenden Wirkung, was von J. M. Eder[228]) kritisiert wurde. Auch der Fluoreszenz des Farbstoffes konnte dieser Autor dies nicht zuschreiben.

W. Abney[229]) wies auf die große Lichtunechtheit des Cyanins im Gelben hin und nahm darum an, daß zuerst eine photochemische Zersetzung des Farbstoffes stattfindet, wonach die Zersetzungsprodukte sekundär auf das Bromsilber einwirken. H. W. Vogel[230]) teilte mit, daß man dieses nicht immer aufrecht halten könne.

Die Theorie von O. N. Witt[231]) über das Lichtechtmachen lichtunechter organischer Farbstoffe, welche im wesentlichen mit der J. M. Ederschen Erklärung der Sensibilisation identisch ist, weist darauf hin, daß eine Steigerung in der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers begleitet sein muß von einer Abnahme der Lichtempfindlichkeit des Sensibilisators.

J. M. Eder[232]) kommt zu dem Schluß: „Die photochemische Extinktion eines Gemisches wird in vielen Fällen durch die photochemische Extinktion eines Bestandteiles bestimmt.“

Diese Abweichungen können auch noch auf anderem Wege erklärt werden. Im α-Silbsubhaloid hat man eine Substanz anderer Farbenempfindlichkeit als das Silbersubhaloid. Daß diese Subhaloide auch optische Sensibilisation annehmen, geht hervor aus den Ver-

suchen von M. Andresen,[233]) welche von J. M. Eder [234]) näher untersucht und bestätigt wurden. Die photochemischen Zersetzungsprodukte bleiben also in Kontakt mit dem Farbstoff, so daß das α-Silbersubhaloid eine veränderte Farbenempfindlichkeit bekommt. Dabei können Komplikationen auftreten, wenn der Farbstoff zu gleicher Zeit Halogenabsorbierer (chemischer Sensibilisator) ist, wodurch er sein Absorptionsspektrum ändert oder verliert und eine damit verbundene Förderung der photochemischen Zersetzungsreaktion auftritt. Es ist selbstredend, daß (ebenso wie bei der Solarisation und der intermittierenden Belichtung) Fabrikatsunterschiede infolge der mehr oder weniger schnellen Behinderung der Regression durch das freigewordene Halogen dabei auch eine Rolle spielen. Bei den Auskopierpapieren, denen man es mit mehreren Subhaloiden zu tun hat, wird die Frage noch komplizierter. Alle vorkommenden Fälle müssen von diesem Gesichtspunkte aus noch näher experimentell untersucht werden.

Die Jodsilberplatten zeigen, obgleich sie vollkommen den Bedingungen der optischen Sensibilisation genüge tun, das heißt die Bildung eines Farbstoff-Silberhaloidkomplexes gestatten, doch fast kein Resultat. So erwähnt J. M. Eder [235]) einen Fall mit einer Jodbromsilber-Daguerreotypieplatte, welche mit Erythrosinesilber und Ammoniumpikrat (dieses dient nur als Kompensationsfilter) sensibilisiert war. Die erwartete Grünempfindlichkeit war hierbei nicht wahrzunehmen. Bei einer Aufnahme des Sonnenspektrums erhielt man ein Bild, welches bis etwas über D mit einem Minimum im Grünen ging. Man kann noch nicht sicher sagen, daß das Erythrosinesilber die Keime für die Entwicklung liefert; wahrscheinlich wirkt dieses ebenso wie die anderen organischen Farbstoffe sensibilisierend auf das Silberhaloid. In diesem Falle darf man aus dem Fehlen von Resultaten bei Entwicklung noch nicht schließen, daß die Lichtempfindlichkeit fehlt. Aus den Lüppo-Cramerschen Untersuchungen [236]) mit Jodsilber-Gelatineplatten, welche fortgesetzt bei längerer Belichtungsdauer noch sehr dünne Bilder nach der Entwicklung gaben, können wir den Schluß ziehen, daß das α-Silbersubjodid eine außergewöhnlich lichtempfindliche Substanz ist, und diese Eigenschaft kann durch den Sensibilisator erhöht sein. Es ist nicht nur unbewiesen, daß das Jodsilber sich nicht farbenempfindlich machen läßt, sondern noch andere Erscheinungen geringerer Sensibilisation weisen sogar darauf hin, daß das Jodsilber dieser Eigenschaft vollkommen entspricht.

m) Schlußbetrachtung.

Aus dem Vorhergehenden sind einige Schlußfolgerungen zu ziehen, welche für die Praxis von höchster Bedeutung sein können.

Sowohl im α-Silbersubbromid als im Jodid sehen wir Substanzen von viel höherer Lichtempfindlichkeit als das entsprechende Silberhaloid. Könnte man also Emulsionen zusammenstellen, worin diese Substanzen neben dem Silberhaloid, welches als Nährsubstanz für die Entwicklung unentbehrlich ist, anwesend sind, so könnte man Platten von höherer Lichtempfindlichkeit als die gegenwärtigen bekommen; ein chemischer Sensibilisator wäre dabei in jeder Hinsicht praktisch wünschenswert zur Erzielung eines brauchbaren Resultates. Solche Platten würden vollkommen der Reziprozitätsregel entsprechen und darum die Lichtverhältnisse der zu photographierenden Objekte viel genauer wiedergeben, was z. B. für die astronomische Photographie von großem Wert zur Bestimmung der Lichtintensität der Sterne auf photochemischem Wege (Photometrie) sein würde.

Das α-Silbersubhaloid ist optisch zu sensibilisieren, so daß seine Anwendung eine bedeutende Ausbreitung erhalten könnte. Die genaue Farbenempfindlichkeit des α - Silbersubhaloids gesondert kennen wir noch nicht sicher. Die erwähnten Versuche geben überall nur den *Unterschied* in der Lichtempfindlichkeit zwischen dem Silberhaloid und dem α-Silbersubhaloid. (Die Tatsache, daß die Polarisation beim Herschel-Effekt im Roten anfängt und im Grünen die größte Unempfindlichkeit zeigt, deutet mit großer Wahrscheinlichkeit an, daß die Farbe des α-Silbersubhaloids *grün* ist.) Je größer dieser Unterschied, desto günstiger ist das Resultat. Man sollte also das Beste erwarten können bei unreifen Chlorsilberplatten mit α-Silbersubjodid und es ist die Frage, ob letzteres sich nicht auch reifen läßt.[237]) Das β-Silbersubhaloid scheint photochemisch eine große Unempfindlichkeit zu besitzen, was für die Praxis nur vorteilhaft sein kann.

Diese Methode gibt direkt polarisierte Kopien (Positive bei einer Kamera-Aufnahme). Einerseits scheint dies eine Beschwerde, da alle Abdruckmethoden auf dem Erzeugen einer normalen Kopie (Negativprozeß) beruhen. Aber man muß bedenken, daß auf diesem Gebiete noch sehr wenig Untersuchungen ausgeführt sind.[238])

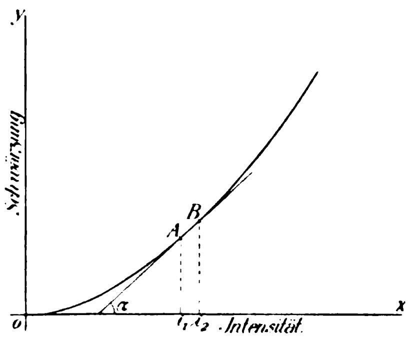
Für die direkte Farbenphotographie [239]) mit nebeneinander liegenden Farbenelementen unter der Emulsion nach dem L. Ducos du Hauronschen System, was besonders in der letzten Zeit eine

große Zukunft verspricht, welche direkt polarisierte Kopien braucht und diese zunächst auf einem Umwege zu erzeugen weiß, würde diese Methode auch von sehr großem praktischem Werte sein.

In dieser Richtung hat man photochemisch noch wenig experimentiert, und dann noch ohne sich von den auftretenden Erscheinungen Rechenschaft geben zu können, so daß wir vorläufig demgegenüber nicht allzu pessimistisch zu sein brauchen.

XV. Die Gradation bei einer mit dem Calciumwolframatschirm hergestellten Röntgenographie.

Nach R. Luther[241]) ist die totale Schwärzung mehrerer Platten hintereinander der Summe der gesonderten Schwärzungen gleich. Hat man also n Platten mit gleicher Schwärzungskurve, dann wird die Schwärzungsdifferenz zwischen zwei Punkten n-mal größer sein als auf der einzelnen Platte.



Figur 15.

Die Gradation einer Platte wird also wiedergegeben von der Tangente des Winkels, welchen die Kurve von der Abszisse macht. Sind in Figur 15 auf der Schwärzungskurve zwei Punkte A und B mit den Schwärzungen Ai_1 und Bi_2, dann wird man sagen können, daß $tg\,\alpha$ die Gradation zwischen A und B wiedergibt, wenn die Verbindungslinie mit der Kurve zusammenfällt. Praktisch kann man dann sagen, daß $tg\,\alpha$ der Gradation zwischen A und B gleich ist, wenn die gerade Linie AB wenig von der Kurve abweicht.

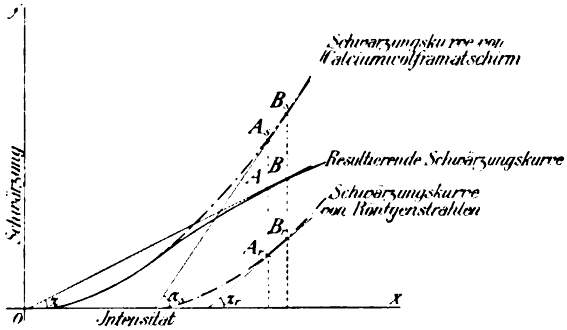
Bei den gewöhnlichen normalen Kopien zeigt die Gradation im Anfange eine Zunahme, welche bei fortgesetzter Belichtung fortdauert, wie aus dem Verlaufe der Kurve ersichtlich ist.

Bei der Röntgenographie mit dem Calciumwolframatschirm treten Abweichungen hiervon auf. Dabei hat man auf den am geringsten belichteten Teilen, welche nur mit Röntgenstrahlen bestrahlt keinen photographischen Effekt ergeben würden, schon ein detailreiches Bild. Bei den stärker belichteten Teilen verschwinden die Details aber wieder.

Der Detailreichtum eines Bildes ist ganz abhängig von den infolge der Lichtintensitätsunterschiede während der Belichtung

erhaltenen Schwärzungsdifferenzen, wird also durch die Gradation wiedergegeben. Die Schwärzungskurve eines mit einem Calciumwolframatschirm erhaltenen Röntgenogramms muß also einen von dem gewöhnlichen abweichenden Verlauf zeigen, wobei die Gradation erst gegen das Solarisationsgebiet hin abnimmt.

Aus der Theorie des Herschel-Effektes geht hervor, daß die totale Keimvernichtung durch die sekundäre Belichtung abhängig ist von der anwesenden α-Silbersubhaloidmenge. Eine gleichzeitige totale Keimvernichtung findet nicht statt; wahrscheinlich verläuft dieser photochemische Prozeß nach einer Exponentialformel. Da man aber bei einem einzigen Schlag des Röntgenapparates eine



Figur 16.

äußerst geringe Menge bekommt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die direkt darauffolgende Lumineszenz des Calciumwolframatschirmes diese vernichten wird, bevor sich von neuem aus dem Silberhaloid die Keime gebildet haben. So ist es möglich, daß man einen Herschel-Effekt mit einem resultierenden Oberflächenbild bekommt. Die Röntgenstrahlen geben aber bei sekundärer Belichtung keinen Herschel-Effekt. Wir können also sagen, daß der photographische Effekt nicht der Summe, sondern der Differenz von Belichtung und Bestrahlung ungefähr gleich sein wird. Weitvorgerückte Belichtungen können Abweichungen zeigen infolge der Zusammensetzung der Platte, wobei der mehr oder weniger großen Aufhebung der Regression Rechnung zu tragen ist.

Daß dies eine Verringerung der Gradation zur Folge haben muß, ist aus Figur 16 ersichtlich, welcher aber keine zu große Genauigkeit zugeschrieben werden darf, da bloß theoretisch aus den Daten der Verlauf der Schwärzungskurve des resultierenden Röntgenogramms wiedergegeben ist.

Stellt man die beiden durch die Lumineszenz des Schirmes und durch die Röntgenstrahlen bewirkten Schwärzungskurven, jede gesondert dar, so daß die entsprechenden Teile des Bildes in dieselbe Ordinate fallen, also die resultierenden Punkte A und B mit Röntgenstrahlen einzeln geben würden A_r und B_r und mit dem Calciumwolframatschirm allein A_s und B_s, dann wird die Gradation zwischen den Punkten wiedergegeben durch $tg\,\alpha$, $tg\,\alpha_r$ und $tg\,\alpha_s$.

Aus der Figur ist dann ersichtlich, wie $tg\,\alpha$ kleiner als $tg\,\alpha_r$ und $tg\,\alpha_s$ sein kann.

Der Anfang der resultierenden Kurve wird dann, bis die Röntgenstrahlen den Schwellenwert der Platte überschritten haben, zusammenfallen mit der Schwärzungskurve der Lumineszenz, wodurch ein Detail im Bilde auftritt, welches sonst nicht zu erhalten sein würde.

Vollkommen richtig ist dies alles nicht, denn die Lumineszenz wird ununterbrochen fortgesetzt, zeigt aber nach jedem Schlage einen Aufblitz, so daß die Erscheinung noch komplizierter ist. Auf mathematischem Wege scheint mir die Erklärung darum einfacher, nur fehlen dafür unter anderem noch die nötigen Daten, unter welchen Umständen die photochemische Zersetzung des Silberhaloids und des α-Silbersubhaloids stattfindet.

XVI. Die Bildform beim Clayden-Effekt.

Bezüglich der Bildform des Clayden-Effekts kann in Hauptsache auf den Herschel-Effekt hingewiesen werden.

Es ist verständlich, daß die normale Kopie nach der kritischen Belichtung wieder ein Oberflächenbild ist. Ist ein großer Teil des vorrätigen Kornoberflächensilberhaloids schon in α-Silbersubhaloid und Halogen zersetzt, dann wird die sekundäre Belichtung nicht mehr von neuem soviel α-Silbersubhaloid bilden können, als wenn die primäre Belichtung nicht stattgefunden hätte. Man bekommt dann eine Stelle geringerer Schwärzung als man bei einer zuvor unbelichteten Platte erhalten könnte. Diesen Fall hat man bei der Luft in Figur 8.

Bei weit vorgerückter primärer Belichtung kann dies Solarisation zur Folge haben, wobei dann das noch vorrätige Kornoberflächen-Silberhaloid nicht mehr dieselbe Menge Keime bilden kann, als zuvor anwesend war; dann fällt der Herschel-Effekt mit der Solarisation zusammen und der Clayden-Effekt ist nicht mehr zu konstatieren.

Die größere Lichtempfindlichkeit des α-Silbersubhaloids gegenüber derjenigen des Silberhaloids ist auch aus dem Lichthof er-

kennbar. In Figur 8 tritt diese bei dem Blätterwipfel des Baumes auf, indem die Häuser um die Luft bei *a* nichts davon zeigen; dort war der Lichthof zu schwach, um den Schwellenwert des Silberhaloids zu überschreiten. In Figur 9 zeigen die dunkeln Bleiränder des Fensters durch den Lichthof ebenso die Vernichtung des Keimes; dagegen war dieser bei stärkerer Einwirkung rechts imstande, aufs neue Keime zu bilden.

Daß der Lichtempfindlichkeitsunterschied zwischen dem Keime und dem Silberhaloid groß ist, sieht man aus den Rücken der Hunde und den Schultern der rechten Frauenfigur in Figur 8. Der schmale helle Streifen gibt an, daß noch nach einer Zeit, nachdem an der freien Oberfläche die Keime ganz vernichtet waren, das Silberhaloid erst von neuem anfing Keime zu liefern, anfangend bei den am stärksten belichteten Teilen nach den schwächer belichteten zu. Bei zunehmender Lichteinwirkung müssen diese Streifen also schmäler werden, was die Figur auch angibt, wo der linke Hund einen stärkeren Hautglanz hat als der rechte.

Ganz anders sind die hellen Streifen an dem Rand der dunkeln Objekte auf dem Hintergrund links. Diese sind ganz der Irradiation zuzuschreiben, denn bei stärkeren Lichtintensitätsunterschieden nebeneinander sind sie breiter als bei schwächeren.

Bei sehr genauer Beobachtung mit schief reflektiertem Lichte bemerkt man, daß diese hellen Streifen einen größeren Glanz besitzen als die direkt daran grenzende Umgebung. An der linken Seite des Blätterwipfels ist dieses besser zu sehen als an der rechten Seite. Das Licht der Mauer hat links stärker eingewirkt als rechts, und trotz der Polarisation der Kopie zeigt es eine größere Schwärzung. Von einem Überschreiten der kritischen Belichtung ist dabei nicht die Rede. Auch diese Erscheinung ist nach der gegebenen Theorie erklärlich. Dabei wurde ja angegeben, daß dann erst die kritische Belichtung überschritten wird, wenn die sekundäre Belichtung eine größere α-Silbersubhaloidmenge gebildet hat, als vor der primären Belichtung anwesend war. Also nach dem Überschreiten des Schwellenwertes des Silberhaloids kann von neuem ein Oberflächenbild entstehen, kann von neuem die Schwärzung zunehmen und wird dabei die Kopie noch polarisiert bleiben. (Unvollkommene Polarisation.)

Alle die Abnormitäten in Figur 8 und 9 sind hiermit erklärt.

Aus allem diesem geht hervor, daß man den Herschel- resp Clayden-Effekt auffassen kann als einen besonderen Fall der inter-

mittierenden Belichtung. Dabei treten noch Erscheinungen auf, welche scheinbar in Widerspruch mit den von mir gegebenen Erklärungen stehen. So gibt P. Villard bei seiner schon genannten Publikation eine Reihe von Aufnahmen wieder, wobei man — die Polarisation des Bildes bei verschiedenen sekundären Belichtungszeiten verfolgend — zu der Beobachtung kommt, daß erst das Silberhaloid an Entwicklungsfähigkeit zunimmt, bevor das α-Silbersubhaloid eine Zersetzung zeigt. Die Villardschen Versuche weisen aber darauf hin, daß man hier nicht mit einem vollkommenen, sondern mit einem unvollkommenen Herschel-Effekt zu tun hat, das heißt, daß das freigewordene Halogen nicht ganz entfernt worden ist. Dies hat zur Folge, daß an der Stelle, wo das α-Silbersubhaloid durch die primäre Belichtung gebildet ist, bei der sekundären Belichtung die weitere Zersetzung zurückbleibt gegenüber derjenigen an den primär unbelichteten Stellen.

Zum Schluß bringe ich noch Herrn P. H. Eykman meinen Dank für das für mich aufgesuchte und mir zur Verfügung gestellte Material, sowie für das rege Interesse an meiner Arbeit.

Anmerkungen.

143) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 162.

144) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 309. — Lüppo-Cramer. Phot. Probleme **1907.** 152.

145) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 481.

146) Diese Zeitschrift 1905. **III.** 75.

147) S. Anm. 2.

148) P. A. 1862. **117.** 538.

149) Diese Zeitschrift 1904. **II.** 375.

150) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 156.

151) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1894.** 378. — Photograph **1888.** 287.

152) Phot. Mitt. 1890. **27.** 261.

153) Proc. Roy. Soc. London 1893. **54.** 143.

154) Phot. Korresp. **1899.** 109.

155) Dies folgt aus der Ederschen Salpetersäurereaktion.

156) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 29; **1906.** I. T. 2. 250.

157) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie **1893.** II. 1078.

158) Phot. Mitt. **1902.** 229. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 476.

159) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1897.** 159.

160) Phot. Rundschau **1907.** 142. — Phot. Korresp. **1907.** 384.

161) S. E. Sheppard und C. E. K. Mees (diese Zeitschrift 1905. **III.** 355) betrachten V. Bellachs Beobachtung, daß sich die Korngröße des entwickelten Bildes beim Trocknen der Emulsion verringert als in Übereinstimmung mit G. Quinckes

Schaumstrukturtheorie der Silberhaloidkörner. Das Nichtzusammenfallen des belichteten und des entwickelten Kornes zeigt die Unrichtigkeit dieser Auffassung.

162) Phot. Korresp. **1905.** 319.

163) Siehe R. Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie **1899.** 69.

164) W. Scheffers Anschauung, daß das Ausgangskorn im Innern des schwarzen entwickelten Korns erhalten bleiben kann, betrachte ich als noch nicht genügend erwiesen.

165) Phot. Mitt. **1901.** 362. — Phot. Wochenbl. **1901.** 405. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 572.

166) Phot. Korresp. **1903.** 14.

167) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 401. — Diese Zeitschrift 1903. **I.** 11.

168) S. Anm. 161.

169) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 269.

170) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 46; **1904.** 390. — Diese Zeitschrift 1903. **I.** 17.

171) Phot. Korresp. **1907.** 487.

172) Phot. Rundschau **1907.** 65 u. 142. — Phot. Korresp. **1907.** 233 u. 384.

173) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899.** 289.

174) S. Anm. 116.

175) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 150.

176) Phot. Korresp. **1907.** 168.

177) Aus den primär fixierten und sekundär entwickelten Platten bei Solarisation.

178) S. hierüber: J. M. Eder, System der Sensitometrie photogr. Platten. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien 1899. IIa. **108.** 1407. — J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **II.** 48.

179) P. A. 1851. **100.** 481.

180) Dies ist noch etwas verschieden von J. M. Eders Anschauung:

„Wenn es auch sehr zweifelhaft ist, ob das Solarisationsbild aus Oxybromid usw. besteht, so ist doch wahrscheinlich, daß die Substanz des normalen latenten Lichtbildes anders zusammengesetzt ist, als die des solarisierten. Vielleicht ist im normalen latenten Lichtbild ein großer Komplex von wenig zersetzten Bromsilbermolekülen als Photobromid vorhanden, während im solarisierten die Spaltung weiter geht (z. B. könnte die Bildsubstanz des latenten Bildes $Ag_m Br_{m-1}$ und jene des solarisierten Bildes $Ag_n Br_{n-1}$ sein, wo $m > n$ ist) und ein gegen Entwicklerflüssigkeiten beständigeres Subbromid sich bildet, welches sich auch in anderer Weise chemisch different verhalten müßte.

„Diese Anschauung stimmt mit der Ostwaldschen *Stufenregel*, welche sagt, daß bei allen chemischen Vorgängen sich zunächst jene Reaktionsprodukte bilden, die unter den jeweiligen Umständen die *labilsten* sind. Nach diesem Naturgesetz, das geeignet ist, bei der Aufdeckung eines Reaktionsvorganges allgemeine Anhaltspunkte zu bieten, wäre es nicht unwahrscheinlich, daß das erste photochemische Zersetzungsprodukt beim Belichten des Bromsilbers (d. i. das normale latente Lichtbild) labiler, leichter reduzierbar (reaktionsfähiger) wäre, als das nächstfolgende Spaltungsprodukt, nämlich die schwerer reduzierbare Bildsubstanz des solarisierten Lichtbildes." (J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 310.)

Ich konstatiere nur das Existieren des β-Silbersubhaloids ($Ag_n Hal_{n-b}$) *ohne* Keimeigenschaft neben dem α-Silbersubhaloide ($Ag_n Hal_{n-a}$, wo $a < b$ ist) *mit* Keimeigenschaft, welche also wesentliche Unterschiede haben (aber beide bleiben beim

Entwickeln unreduziert), wobei das quantitative Verhältnis nach verschiedenen Belichtungen graduelle Unterschiede gibt, wie weiter zu ersehen ist, während J. M. Eder die Existenz von zwei Subhaloiden mit graduellem Unterschiede annimmt, wobei das zweite erst bei der Solarisation entstehen würde.

181) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 296.

182) Astrophys. Journ. 1903. **XVII.** 361.

183) Proc. Roy. Soc. 1902. **70.** 185.

184) Diese Zeitschrift 1904. **II.** 40.

185) Archiv f. wiss. Phot. **1900.** II.

186) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 225.

187) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 79.

188) Camera Obscura **1901.** 515. — Eders Jahrb. f. Photogr. u. Reproduktionstechnik **1901.** 610.

189) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890.** I. 221.

190) Photography **1893.** 682. — Phot. Archiv **1893.** 339. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1894.** 373.

191) Phot. Korresp. **1899.** 171.

193) Wahrscheinlich verläuft diese photochemische Zersetzung nach einer Exponentialformel.

194) Eders Jahrb. f. Phot u. Repr. **1896.** 55. — W. A. **1895.**

195) Americ. Journ. of Science 1887. **33.** 363.

196) Dies gilt auch für Druck. Über das Verhalten des α-Silbersubhaloids gegen Druck behalte ich mir noch nähere Angaben vor.

197) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 1901. **V.** 89.

198) Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 1902. **V.** Heft 4.

199) Diese Zeitschrift 1904. **I.** 382.

200) Phot. Korresp. **1901.** 224. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten **1902.** 87. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906.** 648.

201) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 33.

202) Phot. Korresp. **1903.** 25.

203) M. Carey Lea (Phot. Korresp. **1887.** 346) sowie Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. **1907.** 538) zeigten, daß das Silberphotojodid eine äußerst leicht oxydierbare Substanz ist.

204) Ztschr. f. phys. Chemie 1897. **23.** 611.

205) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 161.

206) Fr. Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes **1894.** 38. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1895.** 418.

207) Phot. Rundschau **1907.** Heft 6.

208) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 58; **1905.** 61.

209) Phot. Korresp. **1901.** 350. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten **1902.** 41. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 146.

210) Die Solarisationstheorie von Fr. Kogelmann (Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes. 1894), welche besagt, daß das Licht bei Solarisation auch diejenigen Bromsilbermoleküle photochemisch zersetzt, die im Innern des Korns liegen, während sich die Veränderung bei normaler Belichtung hauptsächlich auf die Oberfläche des Korns erstreckt, ist mit dieser Tatsache nicht in Einklang zu bringen.

211) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1895.** 419.

212) Bull. Soc. franç. Phot. **1898.** 583.

213) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1901.** 608; **1902.** 79; **1904.** 423.

214) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 150.

215) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 155.

216) Es gibt keinen einzigen Grund für die Annahme, daß diese reduzierte Substanz nur aus α-Silbersubhaloid bestehen würde, welche, von der sekundären Belichtung in β-Silbersubhaloid zersetzt, die Entwicklung zerstören würde.

217) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1873. **6.** 1305. — Phot. Mitt. **9.** 236. — P. A. 1874. **153.** 218.

218) Phot. Mitt. **11.**

219) Compt. rend. 1874. **79.** (3.) 183.

220) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 42. — Phil. Mag. **19.** 195; **51.** 161; (4.) **44.** 422. — Chem. Centralbl. **1851.** 705; **1873.** 241.

221) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 152. — Phot. Korresp. **1894.** 457. — Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien **1884.** (4. Dez.) — J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III.** 1.

222) A. v. Hübl, Die Kollodiumemulsion. 70.

223) J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III.** 75.

224) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 289.

225) J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III.** 20.

226) Ebenda 21.

227) Phot. Korresp. **1884.** 133.

228) Literatur s. Anm. 225, 22.

229) Literatur s. Anm. 225, 24.

230) Phot. Mitt. **15.** 91.

231) Prometheus **1894.** 625 u. 641.

232) Siehe Anm. 229.

233) Phot. Korresp. **1898.** 504. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 764.

234) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 767.

235) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 268.

236) Diese Zeitschrift 1903. **I.** 13. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 43.

237) Es gibt einige Erscheinungen, welche darauf hinweisen, daß das α-Silbersubhaloid für Reifung unempfindlich ist.

238) Direkt positive Auskopierverfahren hat man gegenwärtig schon für Glas (Pinatypie und Ausbleichverfahren) und auf Papier (für Chlorsilberpapier in Poitevins Verfahren zur Erhaltung von Photochromien). Lassaigne (J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898.** II. 89) machte 1839 die Beobachtung, daß im Lichte angelaufene Chlorsilberschichten, in Jodsalzlösungen gebadet, im Lichte entfärbt werden. Hrudnik (Phot. Korresp. **1903.** 35 u. 544. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 454) hat diese Reaktion bis zu praktischer Brauchbarkeit ausgearbeitet.

Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. **1907.** 538) zeigte das außerordentlich schnelle Ausbleichen des Silbersubjodids in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Hiermit lassen sich vielleicht positive Auskopierpapiere herstellen, welche z. B. neben die Entwicklungspapiere treten können, und scheint es nicht unmöglich, daß man ebenso, wenn auch nicht so schnell kopierend, mit dem Silbersubbromid arbeiten kann, wobei also durch teilweise Mischung von Silbersubchlorid, -subbromid und -subjodid verschieden lichtempfindliche positive Auskopierpapiere herzustellen wären.

Die Pigment-Leimdruckpapiere würde man sich dann in dieser Richtung aus-

gearbeitet denken können, daß der gegerbte Leim durch eine mir jetzt noch unbekannte Substanz im Lichte entgerbt, d. h. wieder in warmem Wasser löslich gemacht wird. Die übliche Übertragung des Kohledrucks könnte dann ganz fortfallen.

239) Ich nenne diese Methode ausdrücklich „direkt", weil ich nicht einverstanden bin mit dem Urteil anderer, welche sie unter den indirekten Methoden klassifizieren wollen. Man sagt, es ist keine direkte Farbenphotographie, sondern Dreifarbenphotographie, wobei vergessen wird, daß das Ausbleichverfahren, welches man wohl zu den direkten Methoden ordnet, ebenfalls Dreifarbenphotographie ist. Auch mit A. v. Hübls Klassifikation (Phot. Rundschau **1908.** 2) bin ich nicht einverstanden, wodurch das Ausbleichverfahren den indirekten Methoden zugewiesen wird. Der Unterschied ist doch nur methodisch, nicht wesentlich, d. h. ob man bei der Körperfarbenphotographie direkt nach der Belichtung (+ Entwicklung) die Farben bekommt oder erst nach späterer Zufügung der Farbstoffe.

240) Es scheint mir darum wünschenswert, *unter* der kritischen Belichtung noch zwei Zustände zu unterscheiden: *eine vollkommene Polarisation*, welche bei eine sekundären Belichtung unter dem Schwellenwerte des Silberhaloids auftritt, und *eine unvollkommene Polarisation*, wenn die sekundäre Belichtung den Schwellenwert des Silberhaloids überschritten hat. Ist das photochemisch freigewordene Brom nicht ganz gebunden oder diffundiert, so kann nur ein geringerer Teil des vorhandenen α-Silbersubhaloids bei der sekundären Belichtung zersetzt werden; man bekommt dann *einen unvollkommenen Herschel-Effekt*, wie bei den Versuchen von E. Englisch, R. Luther und W. A. Uschkoff.

241) Ztschr. f. phys. Chemie 1900. **33.** 252. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 262.

Scheveningen, März 1908.

(Eingegangen am 22. März 1908.)

Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Benzols und seiner Homologen, sowie von Benzollösungen, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Von

Walter Noel Hartley.[1]

Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

Seit dem Jahre 1877 beschäftigt sich der Verfasser mit der Untersuchung und Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften aromatischer Substanzen in ihrer Beziehung zur chemischen Struktur oder Konstitution. Dabei ist es ihm kürzlich wünschenswert erschienen, daß mehrere scharf bestimmte Verbin-

dungen im Dampfzustande sowohl als in Lösung untersucht werden möchten.

Auf die Arbeiten von E. Pauer,[2]) W. Friederichs[3]) und L. Grebe[4]) ist eingehend Bezug genommen worden. Die Dämpfe des Benzols und mehrerer seiner Abkömmlinge sind untersucht worden, und zwar: 1. bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck; und 2. bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur. Die früheren Messungen von Pauer, Friederichs und Grebe sind bestätigt worden und, wo sie keine vollständige Übereinstimmung aufwiesen, miteinander in Einklang gebracht worden. Die Aufzeichnung von Temperatur und Druck und die Abkürzung der Expositionszeit der photographischen Platten bedeuten wichtige Unterschiede zwischen den Arbeiten der früheren Forscher und der des Verfassers.

Über folgende Photographien werden Einzelheiten mitgeteilt:

Absorptionsbanden im Spektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen und 755,5 mm Hg Druck.

Temperatur	12,5°	25°	43°	53°
Anzahl der photographierten und gemessenen Banden	55	84	82	56

Absorptionsbanden im Spektrum des Benzoldampfes bei 11,5° und verschiedenen Drucken.

Druck in mm	778	483	253	21
Anzahl der gemessenen Banden	36	38	46	44

Desgleichen bei 100° und verschiedenen Drucken.

Druck in mm	683	589	478	381	279	172
Anzahl der gemessenen Banden	9	13	14	16	17	18

Desgleichen bei 100°.

Druck in mm	767	591	484	332	206	142	99	88
Anzahl der gemessenen Banden	5	9	9	12	13	11	14	15

Desgleichen bei 100°.

Druck in mm	92	69	43
Anzahl der gemessenen Banden	25	36	50

Desgleichen bei 100°.

Druck in mm	67,5	52,5	37,5	28,5	22,5	15,5	9	5	4
Anzahl der gemessenen Banden	31	54	60	72	75	88	52	38	30

Absorptionsbanden im Spektrum des Toluoldampfes bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck.

Temperatur	10°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Anzahl der gemessenen Banden	16	20	16	20	23	21	24	23	18

Absorptionsbanden im Spektrum des Toluoldampfes bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur.

Druck in mm	763	563	371	174	43
Anzahl der gemessenen Banden .	18	16	18	15	15

Absorptionsbanden von Äthylbenzoldampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	16,5°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . .	19	18	8	2
			Hier tritt generelle Absorption auf.	

Desgleichen.

Temperatur	20°	36°	52°	71°	100°
Anzahl der gemessenen Banden	17	15	5	3	Vollständige Absorption.

Absorptionsbanden von o-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	20°	45°	72°	100°	121°
Anzahl der gemessenen Banden	23	21	Keine Banden, sondern generelle Absorption.		

Absorptionsbanden von m-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	11°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden .	26	41	6	5
			Zwischen 2652 Å.-E. und 2429 Å.-E. tritt generelle Absorption ein.	

Absorptionsbanden von p-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	10°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden .	30	25	5	7
			Generelle Absorption von 2790 Å.-E. bis 2416 Å.-E.	

Absorptionsbanden von Cymoldampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	17,5°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden .	0	7	9	9

Absorptionsbanden von Mesitylendampf bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur . . . . :	18,5°	45°	72°	100°	120°	140°
Anzahl der gemessenen Banden	2	2	2	2	Generelle Absorption.	

Die Messungen ähnlicher Bandengruppen, welche in den Dampfspektren von Benzol, Toluol, Äthylbenzol und den drei isomeren Xylolen auftreten, werden mitgeteilt. Benzol und Toluol werden bei gewöhnlicher Temperatur, sowie 30° unter ihren Siedepunkten verglichen. Ferner werden in tabellarischer Form die Hauptwellenlängen starker Banden aufgestellt, welche dem Benzol und seinen Homologen gemeinsam zu schein scheinen. Die Intensität der Banden im Spektrum des Benzoldampfes bei 100° und verschiedenen Drucken wurde mit ihrer Intensität bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes verglichen, und es fand sich, daß die Banden bei 100° fast identisch sind mit denen bei tieferen Temperaturen, nur mit dem Unterschied, daß bei tieferen Temperaturen einige der Banden am weniger brechbaren Ende des Spektrums schwach und weniger scharf bestimmt sind. Das Dampfspektrum des Benzols zerfällt in Gruppen von Banden, welche durch das Übereinandergreifen zweier oder mehrerer an Intensität verschiedener Spektren ähnlicher Konstitution hervorgebracht werden. Die Anzahl der starken Banden ist 54; davon liegen 27 in jedem der beiden Spektren. Außerdem sind 30 schwache Banden vorhanden, welche gleichfalls, aber weniger regelmäßig, auf zwei Reihen mit ähnlicher Gruppierung entfallen. Die Gesamtzahl der zwischen 12,7° und 25° bei einem Druck von 759,5 mm beobachteten Banden wird somit in 4 Spektren aufgelöst, von denen zwei aus starken und zwei aus schwachen Banden bestehen.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Hinsichtlich der Dampfspektren ist der Beweis erbracht, daß Benzol bei 100° dieselbe molekulare Masse hat wie bei 25° oder bei 12,7°.

Die Absorptionsbanden bei 100° sind fast identisch mit denen bei tieferen Temperaturen, mit Abweichungen hinsichtlich der Bestimmtheit im Gebiete der weniger brechbaren Strahlen. Der wichtige Einfluß der Stellung des substituierten Wasserstoffs im Benzol auf die Anzahl und die Lage der Banden in den Spektren seiner Homologen ist deutlich erwiesen.

Änderungen in den Spektren des Benzols bei verschiedenen Temperaturen und Drucken erklären sich aus dem Umstande, daß zwei verschiedene Arten von Absorption vorliegen, welche scharf definiert sind und getrennt werden können. Zunächst besteht die generelle Absorption, welche durch Temperaturerhöhung verbreitert und nach der Seite der weniger brechbaren Strahlen hin ausgedehnt

wird. Zweitens besteht die selektive Absorption, welche alle die einzelnen schmalen Banden und Bandengruppen umfaßt, welche durch Temperaturerhöhung nicht verbreitert oder verschoben werden; die Änderungen dieser Art, welche sie erleiden, sind vielmehr die Wirkung der Überlagerung seitens der generellen Absorption. Die selektive Absorption untersucht man am besten, indem man die generelle Absorption auf einen Höchstwert (bei 100°) treibt und die durch Druckerniedrigung hervorgerufenen Spektren untersucht. Auf diese Weise schaltet man alle von der generellen Absorption herrührenden Veränderungen aus. Der Umstand, daß man durch Temperatursteigerung und gleichfalls durch Druckverminderung leicht die Schärfe und Bestimmtheit der schmalen Banden erhöhen kann, zeigt, daß die generelle Absorption durch Zusammenstöße zwischen den Molekülen verursacht wird, und daß die zahlreichen schmalen Banden auf Schwingungen der Atome oder Atomkomplexe in den Molekülen zurückzuführen sind. Dadurch wird der Schluß bestätigt, der aus der in den Jahren 1881,[5]) 1882[6]) und 1885[7]) veröffentlichten Untersuchung von Lösungsspektren gezogen wurde.

Die ähnlichen Bandengruppen, welche im Benzol und im Toluol auftreten, und die große Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Toluols und des Äthylbenzols, sowie ferner die Ähnlichkeit zwischen *m*-Xylol, Toluol und Äthylbenzol, ist ein Beweis dafür, daß die Art der Schwingung im Benzolkern oder in der Ringstruktur durch die Substitution von Seitenketten weitgehend unberührt bleibt.

Es wird ein Unterschied gemacht zwischen den Absorptionsspektren von Dämpfen, „Dampfspektren" genannt, einerseits und denen von Lösungen, „Lösungsspektren" genannt, andererseits, und die Beziehung zwischen beiden wird erörtert. Auf frühere jahrelange Untersuchungen des Verfassers wird kurz Bezug genommen, und es wird gezeigt, wie seine Anschauungen durch die Untersuchung der „Dampfspektren" ihre Bestätigung finden. Es wird auf die Unzulänglichkeit der gewöhnlichen chemischen Formeln für die Darstellung der Konstitution organischer Verbindungen hingewiesen, besonders solcher, die wie Benzol endothermischen Charakters sind; die Formeln berücksichtigen nämlich nicht die Energieverteilung im Molekül, und dadurch wird der Einblick in den physikalischen Charakter der chemischen Struktur oder Konstitution verdunkelt. Kurz gesagt: während Bindestriche und Verkettungen in der üblichen Schreibweise der Formeln einer statischen Auffassung der chemischen Struktur angehören, ist die molekulare Konstitution solcher Stoffe

wie der in Rede stehenden, wenn man sich auf die Beweise stützt, welche sich aus ihren optischen Eigenschaften ergeben, wesentlich dynamisch.[8]) Die Beziehung der „Lösungsspektren“ zu den „Dampfspektren“ wird unter Bezugnahme auf die von Pauer, Hartley und Dobbie und Grebe erhaltenen Ergebnisse nachgewiesen. Die von Baly und Collie[9]) vertretene Ansicht, daß Benzol sieben und nicht mehr als sieben „Lösungsbanden“ hat, was auf eine bestimmte Bildung und Lösung einer doppelten Verkettung der Kohlenstoffe im Ringe deuten würde, ist sorgfältig geprüft worden, und Verfasser findet sie unvereinbar mit wohlerwiesenen Tatsachen. Auf Grund der Messungen und der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Wellenlängen von Banden in den „Lösungsspektren“ und den „Dampfspektren“ wird erklärt, wie vier, sechs, sieben, acht oder neun Banden in „Lösungsspektren“ gefunden werden können; von diesen sind sechs ähnlich konstituiert, und vier von diesen sechs sind wiederum nicht nur ähnlich konstituiert, sondern sehr nahezu von gleicher Breite, Intensität und Beständigkeit, d. h. sie haben denselben Extinktionskoeffizienten und sind in jeder sonstigen Hinsicht fast genau ähnlich. Sie entsprechen vier Gruppen von „Dampfbanden“, welche von den vier verschiedenen übereinandergreifenden Bandenserien gebildet werden, und sie treten da auf, wo diese sich in größter Ausdehnung überdecken.

Anmerkungen.

1) Mitteilung der Royal Society.
2) Wied. Ann. **61.** 363. 1897.
3) Diese Zeitschrift **3.** 633. 1905.
4) Diese Zeitschrift **3.** 363. 1905.
5) Journ. Chem. Soc. **39.** 153—165.
6) Journ. Chem. Soc. **47.** 685—757.
7) Phil. Mag. (5) **19.** 35. 1885.
8) „Einfache, doppelte oder dreifache Verkettungen sind einfach eine unvollkommene Methode, die Beziehung der Kohlenstoffatome zueinander in irgendeiner besonderen Phase ihrer Schwingungen darzustellen.“ Phil. Mag. (5) **19.** 55—57. 1885.
9) Trans. Chem. Soc. **87.** 1332. 1905.

Dublin, Royal College of Science.

Ausstellungen.

The Fifty-Third Annual Exhibition of The Royal Photographic Society of Great Britain findet vom 17. September bis zum 24. Oktober 1908 in der New Gallery, 121 Regent Street, London W., statt; sie umfaßt wissenschaftliche und technische Photographie, Farbenphotographie, Berufsphotographie usw. Anmeldungsformulare können von der Redaktion dieser Zeitschrift bezogen werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 9.

Über diskontinuierliche Kathodolumineszenzspektra einiger aromatischer Verbindungen.

Von

Otto Fischer.

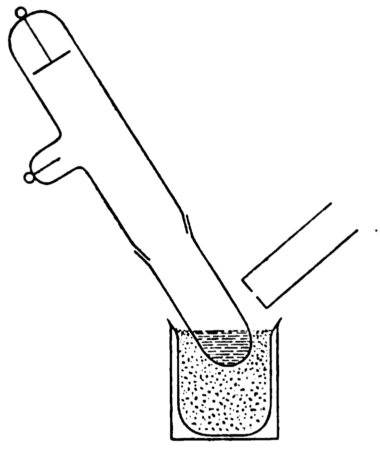
Im Jahre 1904 veröffentlichte Goldstein[1]) eine Arbeit, in der er bei einer großen Anzahl organischer Substanzen charakteristische diskontinuierliche Spektra festgestellt hat. Durch das Studium der Nachfarbe, die bei vielen anorganischen und organischen Präparaten durch Einwirkung von Kathodenstrahlen auftritt, ist er zu der spektralen Untersuchung des oft dabei erscheinenden Lichtes geführt worden. Er fand, daß sich besonders die farblosen oder nur wenig gefärbten Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Körper dazu eigneten, ein diskontinuierliches Spektrum zu geben. Die aromatischen Körper leiten sich alle von dem Benzolring C_6H_6 ab. Durch Substitutionen an diesem Ringe können die verschiedenartigsten Substanzen gebildet werden. Die Menge der möglichen Verbindungen wird dadurch noch vermehrt, daß sich zwei oder mehr solcher Ringe miteinander verknüpfen lassen, an denen dann wiederum Substitutionen vorgenommen werden können.

Zuerst glaubte Goldstein bemerkt zu haben, daß nur Körper mit doppeltem oder dreifachem Benzolring besonders geneigt seien, während der Bestrahlung diskontinuierliche Spektra zu liefern. In einer zweiten, kleineren Arbeit aus demselben Jahre[2]) hat er jedoch derartige Spektra auch bei einer großen Anzahl von Verbindungen aus der Einringgruppe feststellen können.

Es sind ausgeprägte Bandenspektra, die Goldstein beobachtet hat; eine größere Anzahl hat er mittels eines mit Wellenlängenskala versehenen Handspektroskops ausgemessen, und die Wellenlängen der einzelnen Banden — oder Streifen, wie er sie nennt — auf drei Stellen angegeben. Diese Zahlen sollen aber, wie Goldstein bemerkt, die absolute Lage der Streifen nur angenähert bestimmen, da die Messungen nicht mit einem Präzisionsapparat ausgeführt wurden.

In der vorliegenden Arbeit habe ich es nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Kayser unternommen, verschiedene dieser Leuchtspektra, soweit dies möglich war, zu photographieren und die Wellenlängen der Banden genauer zu bestimmen.

Goldstein hatte bei seinen Versuchen fast sämtliche Substanzen mit flüssiger Luft gekühlt, wodurch es ihm besonders ermöglicht wurde, eine ganze Reihe von Flüssigkeiten im festen Zustande den Kathodenstrahlen auszusetzen. Da mir nun flüssige Luft in hinreichendem Maße nicht zur Verfügung stand, konnte ich meine Untersuchungen nur auf feste Körper und einige Flüssigkeiten mit niedrigem Gefrierpunkt ausdehnen. Hierbei genügte eine Kühlung mit fester Kohlensäure vollkommen. Dieses Kühlungsmittel mußte aber stets auch bei festen Körpern angewandt werden, um zunächst die Dampfspannung herabzumindern und Sublimationen und Zersetzungen zu verzögern, die sich bei den langen Expositionszeiten nur zu oft einstellten.



Das von mir benutzte Vakuumrohr hatte die aus der Figur ersichtliche Gestalt und besaß in der Mitte einen Schliff; der untere Teil war 30 mm weit, etwas weiter als die sonst an Form gleichen Versuchsröhren Goldsteins. Zu sämtlichen Versuchen diente dieselbe Röhre; nach jedem Gebrauch wurde aber eine große Sorgfalt auf die Reinigung besonders des unteren Teiles verwandt.

Nach dem Einfüllen der Substanz wurde die Röhre in ein doppelwandiges Gefäß mit fester Kohlensäure getaucht, evakuiert und mit einem Induktorium von 10 cm Schlagweite betrieben. Für die Aufnahmen stand mir ein lichtstarker Steinheilscher Glasspektrograph zur Verfügung. Photographiert wurde auf rotempfindliche Platten von der Firma Wratten & Wainright in Croydon. Diese Platten besitzen auch für die anderen Farben des sichtbaren Spektrums eine sehr große Empfindlichkeit. (Schleußnerplatten z. B. waren für meine Zwecke zu unempfindlich.) Als Entwickler benutzte ich Orthol der A. G. F. A.

Die Versuchsanordnung geht aus der Figur hervor. Durch

Schrägstellung des Vakuumrohres wurde die bestrahlte Fläche der Substanz vergrößert und dadurch erreicht, daß möglichst viel Licht in den Spalt des Spektrographen gelangte. Die Expositionsdauer war für jede Substanz wegen der verschiedenen Intensität des Leuchtens eine andere; sie schwankte zwischen einer und zwei Stunden.

Die Aufnahmen erforderten manchmal sehr viel Mühe, da verschiedene Stoffe sich unter dem längeren Einfluß der Kathodenstrahlen sehr unbeständig verhielten. Schon nach kurzer Bestrahlung trat dann oft eine Färbung der Oberfläche, eine sog. Nachfarbe, auf, die zur Folge hatte, daß die zu untersuchende Substanz schließlich kein Licht mehr emittierte. In diesem Falle mußte man während der Aufnahme durch ständiges Schütteln der Röhre dafür sorgen, daß immer neue Teilchen des Körpers an die Oberfläche gelangten und dort zum Leuchten erregt wurden. Hatte sich auch dieses Mittel erschöpft, so war man gezwungen, die Aufnahme zu unterbrechen und die Substanz in der Röhre zu erneuern, was bei schwach leuchtenden und unbeständigen Präparaten sogar mehreremal geschehen mußte.

Als Normalen für die Wellenlängenbestimmung dienten die Linien des Eisenspektrums, das bei halb abgeblendetem Spalte noch auf die Platte gebracht wurde. Dieses Spektrum konnte ich vollständig mit dem großen photographischen Eisenatlas von Kayser und Runge, der noch 0,5 A.E. ablesen läßt, identifizieren. Es war mir hierdurch möglich, die Wellenlängenbestimmung mit der Lupe durch bloßen Vergleich beider Eisenspektra vorzunehmen, da sich fast immer eine Eisenlinie fand, die mit dem Anfang oder der Mitte einer Bande zusammenfiel; traf dies nicht zu, so ließ sich die erforderliche Interpolation nach einiger Übung leicht nach dem Augenmaß ausführen, ohne daß dabei die Fehlergrenze überschritten wurde. Die mittlere Genauigkeit bei meinen Messungen beträgt für die schärfsten Banden ± 3 A.E., doch sind bei unschärferen Banden Fehler bis zu ± 8 A.E. möglich. Besonders fielen die Bestimmungen im Rot etwas ungenauer aus, da hier das prismatische Spektrum bekanntlich sehr zusammengedrängt erscheint. Immerhin konnte ich aber durch diese Methode die Lage der Banden in den Fluoreszenzspektren genauer festlegen als Goldstein und ihre Wellenlänge mit Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenze meistens auf vier Stellen bestimmen. Jedoch möchte ich vorausschicken, daß Goldstein mit den ihm zur Verfügung stehenden Mitteln schon ziemlich genau gemessen hat.

Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen, die sämtlich von der Firma Kahlbaum bezogen wurden:

Paraxylol, Orthoxylol, Naphthalin, β-Naphthonitril, α-Azetnaphthalid, β-Azetnaphthalid, α-Naphthol, β-Naphthol, α- und β-Naphthylamin, Dibenzyl, Phenanthren, Anthrazen, Dibromanthrazen, Diphenyl, Xanthon. Es wurden hauptsächlich solche Stoffe gewählt, die nahe verwandt und durch Stellungsisomerie miteinander verknüpft sind. Bei den nun folgenden Messungsergebnissen bedeuten die Zahlen in den Kolumnen unter R_r, M und R_v die Wellenlängen des nach Rot gekehrten Randes, der Mitte und des nach Violett gekehrten Randes der Banden. Statt der Mitte ist manchmal I_{max}, die Stelle der stärksten Intensität, angegeben.

Aus der Einringgruppe konnte das Spektrum der isomeren Flüssigkeiten Paraxylol und Orthoxylol photographiert werden. Metaxylol ließ sich leider mit meinem Kühlungsmittel nicht in den festen Zustand überführen.

Paraxylol.

Die Xylole entstehen durch Einführung der Methylgruppen CH_3 in den Benzolkern. Während der Bestrahlung emittieren sie ein prachtvoll grünes Lumineszenzlicht, dessen Spektrum aus einer langen Reihe gleichartiger, verhältnismäßig scharfer Banden besteht, die im Blau beginnen und sich bis ins Rot hinein erstrecken.

Goldstein zählt die Spektra von Paraxylol und Orthoxylol zu den schönsten, die im ganzen Gebiet der Spektralanalyse beobachtet sind.

Für Paraxylol ergaben sich folgende Messungen:

Goldstein		Fischer				
M	R_v	R_r	I_{max}	R_v	J	Bemerkungen
—	—	4643	4605	4598	V	schwach
471	470	4755	4693	4682	I	Hauptmaximum
481	—	4840	4800	4788	II	
489	—	4930	4887	4878	II	In der zweiten Kolumne sind weiterhin die Mitten angegeben
500	—	5040	4990	4983	III	
510	—	—	5098	5084	III	
520	—	—	5205	5193	III	
532	—	—	5325	5306	III	
543	—	—	5438	5417	III	
555	—	—	5553	5543	V	
567	—	—	5680	5657	V	

Beide Messungen stimmen, wie man sieht, ziemlich gut überein. Im ersten Teil der Tabelle sind die Zahlen Goldsteins etwas größer als die meinigen, weil ich nicht die Mitte, sondern die Stelle der größten Intensität angegeben habe, die näher dem nach Violett gekehrten Rande der Banden liegt.

Über den Grund dieser merkwürdigen Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande konnte nur die größere Dispersion Aufklärung geben. Ich entschloß mich daher, das Spektrum des Paraxylols am kleinen Konkavgitter des physikalischen Instituts zu photographieren (1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch). Mittels eines gegen 45^0 geneigten Hohlspiegels wurde das Lumineszenzlicht horizontal abgelenkt und auf den Spalt des Gitters konzentriert. Dank des intensiven Leuchtens und der Beständigkeit der Substanz während der Bestrahlung, erhielt ich schon nach einer Expositionszeit von zwei Stunden eine Aufnahme, die mir den gewünschten Aufschluß geben sollte. Allerdings waren wegen der geringen Empfindlichkeit der benutzten Films für grüne und gelbe Strahlen vom ganzen Sektrum nur drei Banden sichtbar, nämlich das Hauptmaximum mit den beiden folgenden Streifen; jede dieser Banden hatte sich aber infolge der größeren Dispersion in zwei aufgelöst, von denen die nach Violett liegende die stärkere ist. — Man darf demnach wohl annehmen, daß auch die übrigen Banden des obigen Spektrums aus zweien zusammengesetzt sind, und hieraus würden sich auch die erwähnten Intensitätsunterschiede erklären.

Die drei photographierten Bandenpaare hatten folgende Wellenlängen:

	R_v		R_v		R_v
Erstes Paar:	4681 4707	zweites Paar:	4788 4823	drittes Paar:	4878 4910

Die Banden des Paraxylolspektrums, wie auch alle folgenden, haben ihren schärferen Rand nach kürzeren Wellen und sind nach längeren Wellen mehr oder weniger abschattiert.

Trotzdem das obige Spektrum höchstwahrscheinlich noch nicht vollständig ist, glaube ich doch einige Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Banden gefunden zu haben. Ein Blick auf die Platte erweckt zunächst den Anschein, als ob das ganze Spektrum durch eine einzige Serie darstellbar sei. Operiert man aber mit den Zahlen, so sieht man, daß die Wellenlängen weder konstant zunoch abnehmen. Gegen Rot werden die Differenzen zwar allmählich größer, aber es kommen dabei Sprünge vor, die nicht mehr im Bereich der Fehlergrenze liegen.

Zu einem besseren Ergebnis gelangt man, wenn die geraden und ungeraden Glieder der Bandenreihe zu je einer Serie vereinigt werden. Hierdurch wird das Spektrum in die folgenden zwei Serien zergliedert:

I	II
4682	4788
196	**195**
4878	4983
206	**210**
5084	5193
222	**224**
5306	5417
237	**240**
5543	5657

Diese Gesetzmäßigkeit, die sich durch die Konstanz der Differenzen in vertikaler Richtung äußert, ist wohl kaum zufälliger Natur, da das Spektrum des Orthoxylols den regelmäßigen Bau in ganz ähnlicher Weise zeigt.

Orthoxylol.

Das Spektrum des Orthoxylols weist im Vergleich zu dem des isomeren Körpers schon ziemlich erhebliche Unterschiede auf. Es mögen zunächst die Messungen folgen:

Goldstein	Fischer			
M	M	R_r	J	Bemerkungen
—	4663	4650	V	schwach
477	4765	4736	I	Hauptmaximum
487	4876	4862	II	
494	4937	4918	II	
500	5005	4998	V	zurücktretend und schmal
507	5065	5050	II	
513	5130	5117	II	
520	5196	5190	IV	zurücktretend
526	5265	5248	III	
533	5335	5327	III	
540	5408	5403	III	
547	5488	5483	III	
556	5560	5557	III	Zwischen 5560 und 5734 liegt ein lichtschwacher Raum
—	5734	5732	V	
—	5807	—	V	
	5876	—	VI	

Die schwache Bande, mit der das Spektrum beider Xylole im Blau beginnt, scheint G o l d s t e i n nicht gesehen zu haben; dies ist

vielleicht dem sehr intensiven Licht des in unmittelbarer Nähe befindlichen Hauptmaximum zuzuschreiben.

Der lichtschwache Raum nach der Bande 5560 ist auch von Goldstein beobachtet worden; von den dichtgedrängten Streifen des Rot, die darauf folgen sollen, sind auf meiner Platte nur drei deutlich zu erkennen.

Das Spektrum des Orthoxylols habe ich ebenfalls am kleinen Gitter photographiert. Eine Verdoppelung der Banden wie beim Paraxylol konnte hier nicht wahrgenommen werden.

Es scheint nun auch bei diesem Spektrum ein ganz ausgesprochen gesetzmäßiger Bau vorzuliegen; ich glaube es in folgende drei Serien zerlegen zu können:

I	II	III
4876	4937	5005
189	**193**	**192**
5065	5130	5196
200	**205**	**207**
5265	5335	5408
223	**225**	—
5488	5560	—
246	**247**	—
5734	5807	5876

Es sind diesmal die Zahlen für die Mitten der Banden genommen worden; sie scheinen mir genauer zu sein, da das Orthoxylol durchweg sehr schmale und nicht scharf begrenzte Streifen besitzt, deren Mitte besser gemessen werden kann, als der Rand.

Die Gesetzmäßigkeit tritt in obiger Tabelle wieder deutlich hervor durch die Gleichheit der Differenzen in vertikaler Reihenfolge. Die Zergliederung des Spektrums in die drei Serien erscheint fernerhin noch sehr berechtigt durch das verschiedenartige Aussehen der Banden. Auf das sehr breite und starke Hauptmaximum folgen zunächst zwei engere Streifen von gleicher Breite und Intensität, dann kommt eine sehr schmale und schwache Bande; hierauf wiederholt sich dasselbe Bild noch einmal. Wie man nun aus der Tabelle ersieht, beginnt Serie I mit den ersten Gliedern, Serie II mit den zweiten Gliedern der Paare, und Serie III enthält die schwachen Streifen. Ob das Hauptmaximum als Anfang der Serie II zu betrachten ist, möchte ich dahingestellt sein lassen; sein Abstand von der Mitte der Bande 4937 beträgt 172 und würde etwas aus der

Reihe fallen; dagegen hat die Differenz der Kanten den weit besseren Wert 182, wodurch die Zugehörigkeit des Hauptmaximum zu dieser Serie wieder wahrscheinlich wird.

Die in Serie III fehlende Bande muß in den schon erwähnten lichtschwachen Raum nach 5560 fallen, denn der Streifen 5876 bildet wieder die gesetzmäßige Fortsetzung der Glieder dieser Serie. Wenn nun auch Goldstein in diesem Raume keine Bande wahrgenommen hat, und auch meine Platte keine solche aufweist, so darf man doch wohl nicht annehmen, daß das Spektrum an dieser Stelle eine Lücke hat. Da der fehlende Streifen zu einer Serie gehört, die nur die allerschwächsten Banden des Spektrums enthält, ist er höchstwahrscheinlich so schwach und fein, daß er sich nicht genügend von dem kontinuierlichen Grund abhebt, um gesehen zu werden. Aus der Existenz der Serie III glaube ich aber schließen zu können, daß der betreffende Streifen vorhanden sein muß.

Ein genauer Vergleich beider Xylole ist wegen der Unvollständigkeit des Paraxylolspektrums nicht möglich. Beide Spektra besitzen ein besonders stark hervortretendes Hauptmaximum, das bei Orthoxylol um 54 A.E. nach Rot verschoben ist.

Die Differenz der Serienglieder ist ungefähr in beiden Spektren identisch. Eine dritte Serie wird beim Paraxylol vielleicht noch von den zum größten Teil unbekannten schwächeren Banden gebildet. Durch die gleiche Zahl und die ähnliche Struktur der Serien würde dann der innere Zusammenhang beider Spektra deutlich zutage treten. Eine solche Beziehung kann man auch erwarten, da ja in beiden Fällen die Spektra durch Schwingungen ganz ähnlich gebauter Moleküle erzeugt werden.

Naphthalin.

Durch Verknüpfung zweier Benzolkerne entsteht das Naphthalin, welches ebenso wie Benzol der Mutterkörper zahlreicher Derivate ist. Es liefert während der Bestrahlung ein schönes, diskontinuierliches, aus neun engen Streifen bestehendes Spektrum, das im Vergleich mit den Xylolspektren sehr weit nach Rot verschoben ist. Das Lumineszenzlicht ist anfangs für sehr kurze Zeit blau, dann wird es weiß und nach längerer Bestrahlung sieht es gelb aus. Die Beobachtung Goldsteins, daß besonders farblose Substanzen die Neigung haben, in den ersten Augenblicken der Erregung durch Kathodenstrahlen blau zu leuchten, kann ich bestätigen, denn die-

selbe Erscheinung habe ich ebenfalls bei vielen Körpern wahrgenommen; es soll später darauf noch näher eingegangen werden.

Für Naphthalin ergab die Messung folgende Zahlen:

Goldstein	Fischer			
M	*M*	R_v	*J*	Bemerkungen
539	5425	5382	I	Hauptmaximum
555	5580	5565	IV	
560	5620	—	VI	ganz schwach und eng
573	5757	5738	III	
589	5905	5868	II	zweites Hauptmaximum
—	6005	5980	IV	von Goldstein nicht angegeben
615	6167	6095	III	
630	6320	6288	III	
648	6485	—	V	
—	408—475	—	—	schwacher Grund, aus drei sehr breiten Banden bestehend

Merkwürdigerweise hat Goldstein die Bande 5980 übersehen, trotzdem sie nicht zu den schwächsten des Spektrums gehört. Auf den verschiedenen Platten, die ich vom Naphthalinspektrum hergestellt habe, tritt diese Bande immer deutlich hervor. Da sie aber gerade an der Grenze zwischen Orange und Rot liegt, wo das Auge weniger empfindlich ist, wäre ein Übersehen schon möglich, besonders, weil noch unmittelbar daneben das intensive zweite Hauptmaximum liegt.

Der schwache Grund auf der brechbareren Seite scheint nicht kontinuierlich zu sein. Während Goldstein dort noch eine breite violette Bande gesehen hat, glaube ich auf meiner Platte drei sehr breite Banden, eine blaue und zwei violette, unterscheiden zu können, deren Lage aber wegen ihrer äußerst geringen Intensität sich nicht gut feststellen ließ; es konnte nur das Intervall, in dem sie sich befinden, mit einiger Genauigkeit angegeben werden. Bei den folgenden Derivaten des Naphthalins sind nun überall innerhalb desselben Intervalls drei deutlich hervortretende sehr breite Banden vorhanden, die merkwürdigerweise in allen Fällen identisch zu sein scheinen; es ist demnach anzunehmen, daß wir es auch bei Naphthalin mit denselben Banden zu tun haben. Man kann nun die Beobachtung machen, daß diese Banden im brechbareren Teil des Spektrums ausschließlich den Körpern zukommen, die beim Einsetzen der Bestrahlung zunächst das schon erwähnte Blaulicht emittieren; die drei Banden werden demnach wohl das Spektrum dieses bei

den einzelnen Körpern mit verschiedener Intensität ausgegebenen Lichtes darstellen.

Bei Naphthalin kann man an der Farbe des Lumineszenzlichtes erkennen, wie lange blaues und violettes Licht ausgestrahlt wird. In den ersten Augenblicken überwiegt die Intensität der kurzwelligen Strahlen bedeutend; die Farbe ist blau. Dann sinkt die Stärke dieses Blaulichts schnell auf eine Stufe, wo mit den Farben der obigen neun Streifen eine Ergänzung zu Weiß eintritt. Nach kurzer Zeit erscheint das Fluoreszenzlicht gelb; von diesem Augenblicke an werden keine blauen und violetten Strahlen mehr emittiert, sondern nur noch die den Streifen entsprechenden Wellenlängen, aus deren Gemisch offenbar eine gelbe Farbe resultieren muß. Auf diese Weise läßt sich feststellen, daß bei Naphthalin die kurzwelligen Strahlen nur während eines kleinen Zeitraumes ausgesandt werden; es ist daher erklärlich, daß die drei breiten Banden nur sehr schwach auf der Platte vorhanden sein können. Bei den nächstfolgenden Körpern, wo das blaue und violette Licht viel länger ausgestrahlt wird, ist auch dessen Spektrum deutlicher sichtbar.

Das Naphthalinspektrum gehört nicht zu den Spektren, welchen man auf den ersten Blick den gesetzmäßigen Bau ansieht. Keine Bande gleicht hier vollständig der anderen; sie unterscheiden sich entweder in der Breite oder der Intensität; auch ihre gegenseitigen Lagenverhältnisse scheinen regellos zu sein. Nach manchen fruchtlosen Bemühungen, durchgreifende Gesetzmäßigkeiten zu finden, versuchte ich endlich, das Spektrum in derselben Weise wie bei Orthoxylol in drei Serien zu zergliedern. Wie die folgende Tabelle zeigt, gelang dies allerdings nur teilweise:

I	II	III
5425	5580	5620
332	**325**	**385**
5757	5905	6005
410	**415**	**480**
6167	6320	6485

Aus demselben Grunde wie bei Orthoxylol sind auch hier die Wellenlängen der Streifenmitten genommen worden. Man erkennt, daß die Serien I und II eine auffallende Regelmäßigkeit zeigen; die Abstände der entsprechenden Glieder sind als gleich zu betrachten. Jede Serie vereinigt auch die Streifen von ungefähr demselben Typus. Serie III, welche die schwächsten Streifen des Spektrums

enthält, weicht aber von der gesetzmäßigen Gliederung der beiden ersten Reihen erheblich ab. Es können hier nicht Ungenauigkeiten der Messung in Betracht kommen, da der Unterschied in der Größe der Abstände mehr als 60 A.E. beträgt, was natürlich außerhalb der Fehlergrenze liegt. Trotzdem möchte ich aber im Hinblick auf die beiden ersten Serien das Bestehen der mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten für sehr wahrscheinlich halten, wenn es überhaupt einen Sinn hat, in diesem Falle nach Serien zu suchen.

β-Naphthonitril.

Wird im Naphthalin ein H durch eine CN-Gruppe ersetzt, so entstehen je nach der Stellung dieser Gruppe am Ring die isomeren Verbindungen α- oder β-Naphthonitril. Beide Körper sind untersucht worden, da sie nach Goldstein ein streifenreiches Spektrum geben sollten. Mit α-Naphthonitril hatte ich keinen Erfolg, da es sich in den Kathodenstrahlen schon nach kurzer Zeit schwärzte. Der β-Körper verhielt sich beständiger, und sein Spektrum konnte infolgedessen photographiert werden. Die Farbe des Lumineszenzlichtes ist anfangs für kurze Zeit dunkelblau, bleibt dann längere Zeit hellblau und wird zuletzt orange. Die brechbareren Strahlen werden in diesem Falle länger emittiert als beim Naphthalin; aus dem Grunde treten hier zum ersten Male deutlich drei breite Banden im Blau und Violett auf.

Zunächst mögen die Wellenlängen der auf meiner Platte vorhandenen Banden folgen:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
5924	5870	I	Hauptmaximum
6356	6328	II	
6488	—	III	
415	—	III	sehr breite, unscharfe Banden
436	—	IV	
467	—	III	

Nach Goldsteins Angabe soll das Spektrum des Naphthonitrils sich aus 7 bis 8 von Rot bis Grün gehenden Streifen zusammensetzen; die breiten Banden im brechbareren Teil hat er nicht gesehen. Ich habe nun das Spektrum ein paarmal photographiert, konnte aber auf den Platten immer nur drei deutlich gesonderte, engere Streifen unterscheiden. Es fällt hier wieder ein stark hervortretendes Hauptmaximum auf, das verglichen mit dem des Naphthalins um 486 A.E.

nach Rot verschoben ist. Gesetzmäßigkeiten lassen sich im vorliegenden Falle und auch bei allen folgenden Spektren wegen der geringen Anzahl der Streifen nicht mehr feststellen.

α-Azetnaphthalid.

Durch Einführung der Gruppe C_2H_4OH in das Naphthalin gelangen wir zu den Isomeren α- und β-Azetnaphthalid. Beide Verbindungen leuchten in den ersten Augenblicken der Bestrahlung blau, senden dann aber ein feurigrotes Lumineszenzlicht aus. Gleichzeitig, wenn auch in geringerer Stärke, müssen offenbar noch längere Zeit die kurzwelligen Strahlen emittiert werden, da die drei breiten Banden in beiden Fällen noch deutlicher als beim Naphthonitril erscheinen.

Für α-Azetnaphthalid ergaben die Messungen folgendes:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
5518	5483	I	Hauptmaximum
5890	—	III	
6028	5997	II	
6428	6383	I	
413	—	II	sehr breite Banden
431	—	III	
463	—	II	

Aus dem Vergleich mit dem Naphthalinspektrum ergibt sich, daß das Hauptmaximum um etwa 100 A.E. nach Rot gerückt ist. Ob die drei breiten Banden in Wirklichkeit eine Verschiebung zeigen oder mit denen des Naphthonitrils identisch sind, möchte ich dahingestellt sein lassen. Da die Banden durchschnittlich eine Breite von 140 A.E. besitzen und an den Rändern vollständig verwaschen sind, so kann man die ungefähre Lage der Mitte nur sehr unvollkommen bestimmen; eine Verschiebung bis zu 40 A.E. würde man mit Sicherheit kaum feststellen können. Die Tatsache aber, daß diese Banden in allen Fällen innerhalb desselben Intervalls liegen und durchschnittlich vom selben Typus sind, spricht für ihre Identität.

β-Azetnaphthalid.

Geringe Unterschiede in der chemischen Struktur zweier Körper können doch schon eine bedeutende Abweichung ihrer Spektra bedingen. Dies lehrt wieder das zur vorigen Verbindung isomere β-Azetnaphthalid, dessen Spektrum folgende Banden hat:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
5698	5678	II	
5868	5810	I	Hauptmaximum
6094	6063	III	
6263	6248	II	
6448	6404	I	
414	—	III	sehr breite Banden
432	—	IV	sehr breite Banden
463	—	III	sehr breite Banden

Mit dem α-Spektrum verglichen, sind alle Banden nach Rot gerückt; das Hauptmaximum zeigt eine Verschiebung von 327 A.E. Die breiten Banden haben in beiden Spektren die gleiche Lage. Goldstein, der ebenfalls die beiden letzten Körper untersuchte, hat bei ihnen nur zwei Streifen beobachtet; von diesen sei bei der β-Modifikation der eine gegen Rot, der andere gegen Violett verschoben. Ich konnte aber derartiges nicht finden.

α-Naphthol.

Die Naphthole entstehen aus dem Naphthalin durch Einführung der OH-Gruppe. Sie lumineszieren mit rötlichem Licht, dessen Intensität aber ziemlich gering ist; die Aufnahme der Spektra erforderte daher in diesem Falle sehr viel Geduld. α-Naphthol hat drei enge Banden im Grün und Rot; im brechbareren Teil erscheinen die drei breiten Banden wieder, diesmal allerdings nur sehr schwach. Die Messung führt zu folgenden Zahlen:

Goldstein	Fischer			
M	*M*	R_v	*J*	Bemerkungen
550	5534	5510	II	
598	6058	5950	I	Hauptmaximum
—	6425	—	II	
—	413	—	III	drei breite Banden
—	431	—	IV	drei breite Banden
—	464	—	III	drei breite Banden

β-Naphthol.

Das Spektrum des β-Naphthols hat große Ähnlichkeit mit dem vorigen des isomeren Körpers. Die zwei hier vorhandenen Streifen haben folgende Wellenlängen:

Goldstein	Fischer			
M	*M*	R_v	*J*	Bemerkungen
553 610	5535 6094	5508 6068	I II	Hauptmaximum
—	410—473	—	—	schwacher Grund, aus drei breiten Banden bestehend.

Während die erste Bande keine Lagenänderung zeigt, erscheint die zweite um 36 A.E. gegen die entsprechende des α-Spektrums verschoben. Nach Goldstein soll auch der erste Streifen der β-Modifikation eine Verschiebung nach Rot zeigen.

α- und β-Naphthylamin.

Ersetzt man im Naphthalin ein H durch die Gruppe NH_2, so entsteht das Naphthylamin. In der Goldsteinschen Arbeit wird von dieser Verbindung nichts erwähnt. Beide Modifikationen des Körpers leuchten blau und zeigen das gleiche Spektrum, welches merkwürdigerweise nur aus den drei hier besonders stark auftretenden Banden des brechbareren Teils besteht. Die Mitten haben ungefähr die Wellenlängen 410, 431, 459. Ohne Zweifel haben wir es hier wieder mit den bekannten drei Banden zu tun, denn eine Verschiebung ist wegen der Ungenauigkeit der Messung nicht sicher anzunehmen.

Hiermit ist die Reihe der von mir untersuchten Naphthalinderivate beendet.

Diphenyl.

Verbindet man zwei Benzolringe zu Diphenyl, so soll man nach den Beobachtungen Goldsteins ein Spektrum aus sieben gleichartigen Streifen von Orange bis Violettblau erhalten. Leider konnte ich nach den ersten Versuchen mit diesem Körper schon erkennen, daß es unmöglich war, eine gute Photographie seines Spektrums zu erhalten. Unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen sublimiert das Präparat und beschlägt nach kurzer Zeit die Wand des Glasrohres derart, daß kaum noch Licht nach außen dringt; außerdem tritt Zersetzung ein.

Diphenyl luminesziert erst bläulich, dann orange. Ich möchte den Körper deshalb anführen, weil er wieder die bekannten drei breiten Banden zeigt. Außerdem befindet sich auf meiner Platte

noch ein engerer Streifen bei 537. Eine Photographie des vollständigen Spektrums war aus dem oben angeführten Grunde nicht möglich.

Dibenzyl.

Ein dem Diphenyl verwandter Körper ist das Dibenzyl. Es verhält sich beständiger in den Kathodenstrahlen und liefert ein Spektrum, das aus folgenden Streifen gebildet wird:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
4550	450	II	stark hervortretende, engere Banden in kontinuierlichem Grunde
4675	4645	I	
4795	4765	I	
4918	—	IV	
5030	—	IV	
5185	—	IV	
5335	—	III	
5810	—	III	
6420	—	III	

Goldstein hat nur die drei ersten, starken Streifen in hellem Grunde wahrgenommen. Diese haben offenbar nichts mit den drei breiten Banden der vorigen Körper gemein; sie sind zunächst viel enger, haben eine andere Lage und zeigen deutlich einen schärferen Rand nach Violett. Die übrigen Streifen des Spektrums sind sehr schwach.

Phenanthren.

Durch Kondensation von drei Benzolringen gelangen wir zu den Isomeren Anthrazen und Phenanthren. Auch diese Substanzen zeichnen sich durch ein hohes Lumineszenzvermögen aus. Phenanthren leuchtet im Vakuumrohr mit prachtvoll blauer Farbe. Dieses Licht ist so intensiv, daß eine Expositionsdauer von 25 Minuten vollkommen genügte, um das Spektrum zu photographieren.

Die Messung ergibt folgende Zahlen:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
411	406	I	sehr stark hervortretende, breite Banden. Kontinuierlicher Grund bis 501
434	429	II	
462	455	I	
5395	536	II	eng im kontinuierlichen Grunde
5565	—	IV	
5730	—	III	
5865	—	III	
6450	—	III	

Bei den Wellenlängen 411, 434, 462 treten uns zweifellos wieder die schon so oft erwähnten drei Banden im Blau und Violett entgegen. Das ist eine ebenso merkwürdige wie auch interessante Tatsache. Das Auftreten dieser Banden, die diesmal auch Goldstein wahrgenommen hat, bildet bei Phenanthren nicht gleichsam eine Nebenerscheinung wie bei den meisten anderen Körpern, sondern das Lumineszenzlicht enthält hier hauptsächlich diese kurzwelligen Strahlen. Wie auch die Intensitäten in obiger Tabelle zeigen, sind gerade die drei breiten Banden die stärksten des ganzen Spektrums; alle übrigen treten dagegen zurück. — *Wir konnten bisher im brechbareren Teil der Spektren sämtlicher Naphthalinderivate, des Diphenyls und jetzt des Phenanthrens drei Banden von anscheinend überall gleicher Lage feststellen.* Es entsteht nun endlich die Frage nach dem Ursprung dieser so vielen Substanzen gemeinsamen Erscheinung. Zunächst liegt der Gedanke nahe, jene Banden einer bestimmten Verunreinigung zuzuschreiben, die vielleicht bei den einzelnen Körpern in verschiedener Menge vorhanden ist; hierdurch wäre allerdings das allgemeine und auch das verschieden starke Auftreten dieser Erscheinung erklärt. Dagegen sprechen aber folgende Tatsachen: Das Naphthylamin leuchtet während der ganzen Dauer der Bestrahlung blau, und sein Spektrum besteht nur aus den betreffenden drei Banden. Sollte hier allein die Verunreinigung lumineszieren, so müßte sie in sehr großen, meßbaren Mengen vorhanden sein; das ist aber wegen der verbürgten Reinheit der Substanzen wohl ausgeschlossen.

Anderseits ist es auch schlecht denkbar, daß alle Substanzen, welche die drei Banden zeigen, durch Naphthylamin verunreinigt seien, besonders da Phenanthren diese kurzwelligen Strahlen noch viel intensiver emittiert als Naphthylamin selbst. Ferner bürgt schon allein die verschiedene Herstellungsweise der einzelnen Präparate dafür, daß in ihnen nicht derselbe Stoff als Verunreinigung zugegen sein kann.

Es bleibt hiernach nichts anderes übrig als anzunehmen, daß die Fähigkeit, jenes kurzwellige Licht auszusenden, eine spezifische Eigenschaft derjenigen Körper ist, deren Spektrum die drei breiten Banden besitzt. *Es muß diesen Substanzen offenbar ein molekularer Bestandteil gemeinsam sein, dessen Beständigkeit in den Kathodenstrahlen von der verschiedenen chemischen Struktur der Verbindungen in unbekannter Weise beeinflußt wird.* Bei Naphthalin z. B. tritt unter dem Einfluß der Bestrahlung ein sehr schneller Zerfall dieses

lumineszierenden Bestandteils ein, während er bei Phenanthren und Naphthylamin sich sehr beständig zeigt. Meine chemischen Kenntnisse sind zu gering, um über die Natur jenes molekularen Bestandteils, der vielleicht eine bestimmte Atomgruppe darstellt, weitere Spekulationen anstellen zu können. Ich muß mich damit begnügen, bei einer Anzahl verschiedener chemischer Körper *das Vorhandensein einer gemeinsamen Spektralerscheinung* festgestellt zu haben.

Anthrazen.

Verknüpfen wir drei Benzolkerne zu Anthrazen, so erhalten wir die dem Phenanthren isomere Verbindung.

Anthrazen lumineszíert mit hellblauer Farbe und liefert ein Spektrum, das aus Banden von folgenden Wellenlängen zusammengesetzt ist:

M	R_v	*J*	Bemerkungen
422	414	I	J_{max} liegt bei 427
4445	437	I	breite, hervortretende
472	465	II	Banden
492	4893	I	
532	526	II	
571	5685	III	
6305	—	IV	
6418	—	IV	

Auch hier treten wiederum im brechbareren Teil drei breite Banden auf, *die in diesem Falle aber zum ersten Male eine sehr gut meßbare Verschiebung zeigen;* sonst haben sie denselben Typus wie die drei bekannten Banden. Die Verschiebung findet nach der Rotseite statt und beträgt für die erste, brechbarste Bande, bezogen auf die entsprechende des Phenanthrens, 110 A.E., für die zweite 105 A.E. und für die dritte 100 A.E. Außerdem kann man hier und auch schon beim Phenanthren die Beobachtung machen, daß innerhalb einer breiten Bande die Stelle der größten Intensität nicht mit der Mitte zusammenfällt, sondern etwas nach der violetten Seite verschoben ist; bei den früheren Körpern konnte man diese Struktur wegen der Schwäche der Banden nicht bemerken. Die übrigen, engeren Streifen des Anthrazens zeigen deutlich einen schärferen Rand nach der Violettseite.

Dibromanthrazen.

Es war mir daran gelegen, noch ein Derivat des Anthrazens zu untersuchen, um zu sehen, wie sich durch Einführung neuer

Elemente das vorige Spektrum verändern würde. In Dibromanthrazen wurde eine geeignete, blaugrün lumineszierende Verbindung gefunden, deren Spektrum photographiert werden konnte. Die Messung ergab folgende Zahlen:

M	R_v	J	Bemerkungen
480	470	I	breite, hervortretende Banden
527	513	II	
579	565	III	
—	603	III	
—	632	III	

Die wieder auftretenden drei breiten Banden sind in diesem Spektrum ganz bedeutend nach Rot gerückt. Die erste Bande ist, verglichen mit der entsprechenden des Anthrazens, um 580 A.E., die zweite um 825 A.E. und die dritte um 1070 A.E. verschoben, jede Bande also um 245 A.E. mehr als die vorhergehende.

Eine Regelmäßigkeit, die vielleicht auch zufälliger Natur ist, soll noch erwähnt werden. Bei den breiten Banden der drei zuletzt besprochenen Körper sind die zweiten Differenzen der Abstände konstant, nämlich gleich 50:

	Phenanthren			Anthrazen			Dibromanthrazen		
λ:	4110	4340	4620	4220	4445	4720	4800	5270	5790
d_1:		230	280		225	275		470	520
d_2:			50			50			50

Interessant sind die Veränderungen in den Spektren von Anthrazen und Dibromanthrazen. Bei der letzten Verbindung könnte man die große Verschiebung der drei breiten Banden vielleicht auf die erhöhte Belastung der schwingenden Atomgruppe durch das Bromatom zurückführen. Die hierdurch verzögerten und gedämpften Schwingungen würden dann die Emission von langwelligerem Lichte zur Folge haben, und die Banden müßten nach Rot rücken. Anderseits kann man aber durch Zunahme des Molekulargewichtes die Verschiebung der Banden im Anthrazenspektrum wieder nicht erklären, denn Phenanthren hat dasselbe Molekulargewicht wie Anthrazen. Unsere Kenntnis über diese Verhältnisse ist jedenfalls noch sehr gering; wir wissen noch nichts Genaueres über die Gesetze, nach denen größere Verschiebungen im Spektrum erfolgen. Nur das Studium eines großen und zuverlässigen Beobachtungsmaterials über Verbindungsspektra könnte zur Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten führen.

Xanthon.

Zuletzt wurde noch das Xanthon oder Diphenylenketonoxyd untersucht, ebenfalls ein Körper mit dreifachem Benzolring. Es lumineszier mit gelb-grünem Licht, ist aber in den Kathodenstrahlen sehr unbeständig, da nach kurzer Zeit schon Schwärzung eintritt. Demnach konnte nur eine sehr schwache Photographie des Spektrums erzielt werden; während Goldstein fünf Banden beobachtet hat, waren auf meiner Platte nur vier von folgenden Wellenlängen vorhanden:

Goldstein	*M*	R_v	*J*	Bemerkungen
457	461	4580	II	unscharf
495	498	4956	III	
539	543	5385	I	
595	595	—	IV	

Die Wellenlänge der fünften im Violett liegenden Bande, die sehr lichtschwach sein soll, hat Goldstein nicht angegeben.

Wie es scheint, läßt sich das ganze Spektrum durch eine Serie darstellen:

461		498		543		595
	37		45		52	

Hiernach nehmen die Abstände der Mitten konstant zu. Goldstein hat, je nachdem die Streifen nach einer Seite deutlich abschattiert waren oder nicht, den Rand oder die Mitte gemessen; es erklären sich daher die Abweichungen seiner Zahlen von denen obiger Serie.

Wir sind am Ende dieser Untersuchungen angelangt. Die Anzahl der Stoffe, deren Spektrum photographiert werden konnte, war wegen der verschiedenen Beständigkeit in den Kathodenstrahlen eine beschränkte. Einige Körper wie z. B. Benzophenon, Anthrachinon, Bromnaphthalin u. a. hätte ich gern noch untersucht, mußte aber darauf verzichten, weil sie sich im Vakuumrohr zu schnell zersetzten. Durch die vorliegenden Bestimmungen sind nun zunächst die Goldsteinschen Beobachtungen und Versuche, die meines Wissens noch nicht wiederholt wurden, im allgemeinen bestätigt worden. Die größere Genauigkeit der photographischen Methode ermöglichte eine exaktere Wellenlängenmessung, und viele Spektra konnten außerdem vervollständigt werden. Gesetzmäßigkeiten ließen sich nur bei den streifenreicheren Spektren der Xylole und des Naphthalins feststellen, wobei noch hervorzuheben ist, daß in diesen

Fällen überall drei Serien vorhanden zu sein scheinen. Um zu allgemeinen Gesetzen über die Beziehungen der Spektra verwandter Körper zu gelangen, müßten die Untersuchungen auf eine noch größere Anzahl von Substanzen ausgedehnt werden. Wie auch Goldstein schon fand, scheinen aber die β-Modifikationen im allgemeinen größere Wellenlängen zu besitzen als die isomeren α-Körper.

Eine ganz neue Erscheinung tritt uns bei einer Anzahl von Körpern in der Emission kurzwelliger Lichtstrahlen entgegen, die im Spektrum drei breite, anscheinend überall gleichgelegene Banden erzeugen; es mußte hier auf das Vorhandensein eines diesen Körpern gemeinsamen molekularen Bestandteils geschlossen werden.

Fragen wir nun nach der ersten Bedingung für die Lumineszenzerscheinungen, nämlich nach dem Vorhandensein einer Absorption, so haben in unserm Falle besonders die Untersuchungen von Hartley und neuere Arbeiten von Pauer und Grebe ergeben, daß das Benzol und alle seine Abkömmlinge durch eine starke ultraviolette Bandenabsorption ausgezeichnet sind. Über den inneren Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Absorption weiß man bis jetzt allerdings noch nichts.

Mit den Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution beschäftigt sich zum ersten Male eingehender eine im Jahre 1897 erschienene Arbeit von R. Meyer.[3]) Es wird hierin die Fluoreszenz in flüssigen Lösungen erörtert, und zwar findet nur das Auftreten und die Stärke des Fluoreszenzlichtes Berücksichtigung, dagegen nicht seine Wellenlänge. Meyer kommt zu dem Ergebnis, daß die Fluoreszenz organischer Verbindungen durch die Anwesenheit gewisser Atomgruppen in ihrem Moleküle veranlaßt werde. Solche Atomgruppen, die als Fluorophore bezeichnet werden, sollen besonders gewisse sechsgliedrige Ringe sein, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin- und Thiazinring, sowie der im Anthrazen und Akridin enthaltene Atomring. Fluoreszenz tritt aber im allgemeinen nur auf, wenn die Fluorophore zwischen dichtere Atomkomplexe, besonders zwischen Benzolkerne gelagert sind.

Der Träger der Fluoreszenz ist hiernach der Benzolkern selbst, den fluorophoren Atomringen soll nur die Aufgabe zukommen, die Schwingungen des Fluoreszenzlichtes zu dämpfen und es dadurch für unser Auge sichtbar zu machen.

Eine neuerdings erschienene Arbeit von J. Stark[4]) befaßt sich auch mit der spektroskopischen Untersuchung des Fluoreszenzlichtes von Benzolderivaten in flüssiger Lösung. Zum Nachweis der Fluo-

reszenz wird folgende Methode angewandt: Das Licht einer Quecksilberlampe, welches ein Linienspektrum von bekannten Wellenlängen erzeugt, wird auf die zu untersuchende Lösung geworfen. Das vermutete Fluoreszenzlicht läßt man horizontal in den Spalt des Spektrographen treten und photographiert es. Es werden nur Quarzapparate verwendet. Die Substanz fluoresziert, wenn außer den bekannten Wellenlängen des erregenden Lichtes noch andere vorhanden sind; diese letzteren bilden dann das Fluoreszenzspektrum.

Auf diese Weise will Stark z. B. für Benzol, Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren Bandenfluoreszenz gefunden haben. Die Banden liegen wie beim Benzol entweder ganz im Ultraviolett oder sie rücken wie z. B. beim Phenanthren bis ins Blau. Ein Vergleich der spektralen Lage der Fluoreszenz und Absorption fuhrt zu dem Ergebnis, daß die Wellenlängen der Fluoreszenzbanden weniger brechbar sind.

Über Fluoreszenz und Absorption des Anthrazen- und Phenanthrendampfes handelt eine ebenfalls vor kurzem erschienene Arbeit von Sidney Elston[5]). Es wird hierin festgestellt, daß auch der Dampf obiger Isomeren, durch Licht von verschiedenen Quellen erregt, ein bestimmtes Fluoreszenzspektrum emittiert. Das Spektrum des Anthrazens besteht aus drei breiten Banden von der Wellenlänge 390, 415 und 432 $\mu\mu$; Phenanthren soll sonderbarerweise dasselbe Spektrum zeigen und daneben noch eine Bande bei 360 $\mu\mu$ besitzen. Außerdem findet der Verfasser, daß der Dampf beider Körper ein kontinuierliches Absorptionsspektrum liefert, welches sich erstreckt von 325 $\mu\mu$ bis 400 $\mu\mu$. Es ergibt sich demnach hier ebenso wie in der Starkschen Arbeit die Tatsache, daß das Spektrum der Fluoreszenz gegen das der Absorption nach längeren Wellen verschoben erscheint. Ferner geht noch aus den beiden Arbeiten hervor, daß bei Phenanthren und Anthrazen die Absorptions- und Fluoreszenzspektra für Dampf und Lösung je einander identisch zu sein scheinen.

Die von Stark und Sidney Elston gefundenen Fluoreszenzspektra der flüssigen Lösungen und des Dampfes stehen in keinem erkennbaren Zusammenhange mit den von Goldstein und in dieser Arbeit beschriebenen Kathodolumineszenzspektren der festen Körper. Es handelt sich bei diesen Fällen offenbar um ganz verschiedene Vorgänge. Der Aggregatzustand eines Körpers und die Art der Anregung ist zweifellos maßgebend für die Qualität der entstehenden Lumineszenz.

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Kayser für die freundliche Anregung zu diesen Untersuchungen und für das rege Interesse, das er ihnen stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **156.** 1904.
2) E. Goldstein, l. c. **185.**
3) R. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 468, 1897.
4) J. Stark, Phys. Ztschr. **8.** 250. 1907.
5) Sidney Elston, Astrophys. Journ. **25.** 3. 1907.

(Eingegangen am 4. Februar 1908.)

Metall-Lichtbögen für spektroskopische Untersuchungen. Eine neue Form der Quecksilberlampe.

Von

A. H. Pfund.

Mit 3 Figuren.

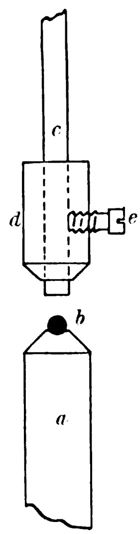
Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

Metall-Lichtbögen.

Im Zusammenhang mit einigen Untersuchungen, welche ich kürzlich betreffs Neubestimmung der Wellenlängen der Eisenlinien nach der Methode von Fabry und Perot angestellt habe, empfand ich es nicht nur als wünschenswert, sondern als unumgänglich notwendig, daß der Eisenbogen ruhig brennen muß und weder wandern noch flackern darf. Wenn man nach der neuesten Literatur über diesen Gegenstand [1]) urteilen darf, so gilt es als überaus schwierig, wenn nicht gar als unmöglich, diese Bedingung beliebig lange Zeit hindurch zu erfüllen. Ich habe jedoch kürzlich eine einfache Form des Eisenbogens konstruiert, welche fast vollkommen ruhig eine Stunde lang oder länger ohne die geringste Wartung brennt. Da der Eisenbogen in der Spektroskopie so allgemeine

Verwendung findet, und da diese neue Konstruktion das Arbeiten mit dem Eisenbogen zu einem Vergnügen statt zu einer Last gestaltet, so habe ich es für der Mühe wert erachtet, nachstehende Notiz über den Gegenstand zu veröffentlichen.

Für gewöhnlich springt zwar der Eisenbogen durchaus willkürlich hin und her; zuweilen aber setzt er sich fest und brennt dann ruhig. Betrachtet man in einem solchen Zeitpunkt den Bogen durch ein Stück Rauchglas, so findet man, daß die Entladung von einem Kügelchen aus geschmolzenem Eisenoxyd an der unteren Elektrode ausgeht und in einem kleinen hellen Fleck an der oberen Elektrode endet. Diese obere Elektrode wird, wenn sie den negativen Pol bildet, mit der Zeit zu einem Krater ausgehöhlt. Die Schwierigkeit besteht bei dieser Anordnung darin, daß das Kügelchen geschmolzenen Eisenoxyds alsbald von der Elektrode herabrollt, und daß dann das Wandern des Bogens von neuem beginnt. Um die Verhältnisse, welche bestehen, während der Bogen ruhig brennt, dauernd zu verwirklichen, wählte ich die in Figur 1 dargestellte Anordnung.



Figur 1.

Die untere (positive) Elektrode (*a*) besteht aus einem Eisenstab von ungefähr 12 mm Durchmesser und trägt ein Kügelchen (*b*) aus Eisenoxyd in einer kleinen schüsselförmigen Vertiefung. Die obere Elektrode (*c*), ein ungefähr 6 mm starker Eisenstabt, rag 3 mm weit aus einer Messinghülse (*d*) hervor, die mittels einer Klemmschraube (*e*) an ihm befestigt ist. Dadurch soll verhindert werden, daß die Elektrode zu heiß wird. Ein solcher Bogen brennt am besten, wenn er mit ungefähr 3,5 Ampere aus einem Gleichstromnetz von 220 Volt gespeist wird. Nachdem die Elektroden sorgfältig zentriert sind, kann man den Bogen gewöhnlich dadurch anlassen, daß man die beiden Elektroden miteinander zur Berührung bringt und sie dann wieder trennt. Versagt dieses Mittel, so kann man den gewünschten Erfolg erzielen, wenn man den Raum zwischen den beiden Elektroden mit Hilfe eines Kohlestabes überbrückt, oder wenn man das Eisenoxydkügelchen mittels eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und dann die Elektroden zur Berührung bringt. Am besten beschränkt man die Bogenlänge auf etwa 5—6 mm. Nach einstündiger oder längerer Brenndauer überzieht sich die

obere Elektrode mit einer Eisenoxydschicht, welche den bereits erwähnten Krater bildet. Ehe man den Bogen von neuem anregt, tut man am besten, diese Kruste abzubrechen und die Messinghülse neu einzustellen.

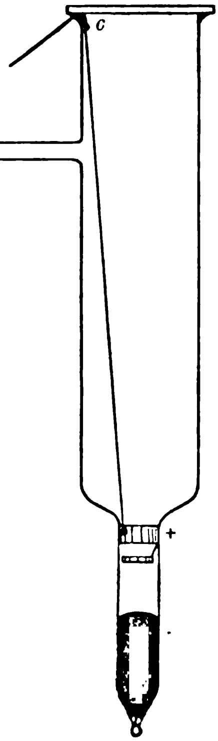
Bei dem Versuch, diese Konstruktion auch auf Bögen anderer Metalle anzuwenden, fand ich, beispielsweise beim Kupfer, daß der Bogen recht schlecht funktionierte, wenn die obere Elektrode gleichfalls aus Kupfer bestand. Ich griff daher zu der folgenden allgemeinen Konstruktion, welche bei den bisher versuchten Metallen, nämlich bei Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber und Platin, sehr befriedigend arbeitet. Der bereits beschriebene Eisenstab bildet die untere (positive) Elektrode, während ein etwa 1 cm starker Kohlestab die obere Elektrode bildet. Um einen Kupferbogen zu erzeugen, bringt man ein Kügelchen aus Kupferoxyd auf die untere Elektrode und läßt den Bogen an. Hat man Kügelchen aus den verschiedenen Metallen oder ihren Oxyden hergestellt und diese in entsprechend etikettierte Pillenschachteln gelegt, und will man beispielsweise den Kupferbogen in einen Nickelbogen umwandeln, so braucht man nichts weiter zu tun, als mit einer kleinen Zange das Kupferkügelchen zu entfernen und es durch das Nickelkügelchen zu ersetzen. Die Methode ist ebenso einfach wie sie zur Zufriedenheit arbeitet.

Ein Kügelchen aus beliebigem Metall läßt sich in der Weise herstellen, daß man ein kleines Stück des betreffenden Metalls auf die untere Elektrode legt. Beim Anlassen des Bogens bildet sich sofort das Kügelchen. Erweist sich das Kügelchen als zu klein, so kann man es vergrößern, indem man, während der Bogen brennt, ein wenig Draht aus demselben Metall in das Kügelchen einführt. Das Kügelchen soll etwa 3 mm Durchmesser haben. In diesem Zusammenhange muß ich nachdrücklich betonen, daß die wesentliche Bedingung für richtiges Funktionieren des Bogens darin bebesteht, daß das Kügelchen aus geschmolzenem Metall oder Oxyd in sphäroidalem Zustande ist und beträchtlich über die Kanten seines Behälters hervorragt, wie in Figur 1 ersichtlich ist.

Das einzige von den verschiedenen untersuchten Metallen, das mir anfangs einige Mühe verursachte, war Silber. Ich fand, daß ein Silberkügelchen, wenn es auf den 12 mm starken Eisenstab gelegt wurde, nicht schmelzen wollte, und daß demzufolge auch der Bogen unruhig war. Bei Verwendung eines Kohlestabes an Stelle des Eisens wurde das Silberkügelchen so flüssig wie Wasser,

und es schossen aus ihm winzige Kügelchen von metallischem Silber hervor. Die richtigen Bedingungen lagen offenbar zwischen diesen beiden Extremen und wurden schließlich dadurch verwirklicht, daß das Kügelchen auf einen Eisenstab von nur 7 mm Durchmesser gelegt wurde. Dieser Stab wurde genügend heiß, um das Silber in geschmolzenem Zustande zu erhalten, ohne es andererseits zu heiß werden zu lassen. Unter diesen Verhältnissen arbeitet der Bogen ausgezeichnet. — Bei Platin kann man entweder einen Kohlestab oder einen dünnen Eisenstab benutzen.

Diese Bögen, bei denen Kohle als eine Elektrode Verwendung findet, lassen sich bis zu einer Länge von ungefähr 1 *inch* [1]) ausziehen und arbeiten auch dann noch zur Zufriedenheit. Die Stromstärke kann auch über 3,5 Ampere hinaus gesteigert werden. Vergleicht man das Spektrum des Eisenbogens, welches entsteht, wenn die obere Elektrode aus Eisen besteht, mit dem, welches entsteht, wenn sie aus Kohle ist, so findet man (wie schon zuvor bekannt war), daß das Spektrum im letzteren Falle sehr viel schwächer ist, und daß die Linien im sichtbaren Gebiete verhältnismäßig mehr geschwächt sind als die im Ultraviolett. Eine Untersuchung des Fabry und Perot'schen Streifensystems zeigt, daß die von diesem Kohle-Eisenbogen erzeugten Linien an Homogenität und Schärfe mit den im Vakuumlichtbogen hervorgebrachten roten und grünen Cadmiumlinien wetteifern.

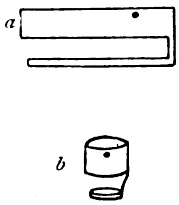


Figur 2.

Eine neue Quecksilberlampe.

Nachstehend soll eine einfache Form des Quecksilberdampfbogens beschrieben werden, die sich zur Verwendung sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektralgebiet eignet, und die von jedem konstruiert werden kann, der mit den Anfangsgründen der Glasbläserkunst vertraut ist. Wie aus Figur 2 hervorgeht, besteht die Lampe aus einem etwa 7 cm langen und 1,2 cm weitem Stück Glasrohr, das an ein größeres Rohr von 3 cm Durchmesser

und 18 cm Länge angeschmolzen ist. Zum Zwecke des Auspumpens ist seitlich an das größere Stück ein Rohr angeschmolzen. In das untere Ende des kleineren Rohres ist ein Platindraht eingeschmolzen. Dieses Rohr wird nun bis ungefähr auf 3 cm Höhe mit reinem Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber bildet die negative Elektrode, während ein Stück Eisenblech, welches in der aus Figur 3 (*a* und *b*) ersichtlichen Form zugeschnitten und gebogen ist, die positive Elektrode bildet. Der untere Ring dieser positiven Elektrode hat etwas kleineren Durchmesser als der obere und berührt, wenn er an Ort und Stelle ist, das Glasrohr in keinem Punkte. Diese Konstruktion ist aus dem Grunde gewählt worden, weil der Bogen, welcher an dem kleineren Ringe endet, diesen zur Rotglut erhitzt; wenn nun die rotglühende Elektrode das Glas berühren würde, so würde dieses springen. Diese positive Elektrode befindet sich ungefähr 2 cm über dem Quecksilber und wird durch Reibung an ihrem Platze gehalten. Der Strom wird durch einen Eisendraht in die Lampe eingeführt. Da dieser Draht durch den Strom stark erhitzt wird und dazu neigt, den Siegellack an der Stelle, wo er aus dem Rohr austritt, zu erweichen, so empfiehlt es sich, an den Eisendraht ein Ende Kupferdraht anzulöten, wie Figur 2 bei *c* zeigt. Der Kupferdraht muß gründlich mit Schellack überzogen werden, damit er nicht amalgamiert wird. Oben wird die Lampe mit einer Quarzplatte verschlossen. Der luftdichte Schluß wird mit Siegellack hergestellt.



Figur 3.

Die Lampe wird nunmehr an einer Quecksilberluftpumpe ausgepumpt. Ich habe gefunden, daß es am besten ist, die Lampe zu erwärmen und zu betreiben, so lange sie noch an der Pumpe sitzt, um Wasserdampf und Gase, die in den Elektroden enthalten sind, auszutreiben. Hat man das Auspumpen so weit wie möglich getrieben, so wird die Lampe von der Pumpe abgeschmolzen und ist dann gebrauchsfertig.

Die Lampe brennt in senkrechter Stellung und braucht in einem 110 Volt-Gleichstromkreise 1—1,5 Ampere. Der Bogen ist leicht zu erregen, indem man den unteren mit Quecksilber gefüllten Teil mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Man stellt die Berührung zwischen den Elektroden her, indem man entweder die Lampe kippt, oder ihr einen plötzlichen aufwärts gerichteten Stoß gibt; dann setzt die Entladung ein. Wird nur Licht im sichtbaren

Spektrum verlangt, so kann man dies seitlich aus dem Rohre entnehmen; wenn aber auch ultraviolettes Licht gebraucht wird, so entnimmt man es durch das Quarzfenster am oberen Ende. Ein totalreflektierendes Quarzprisma oder ein Metallspiegel erteilt dem Licht eine horizontale Richtung.

Nachdem die Lampe mehrere Tage lang in Betrieb gewesen ist, findet man, daß Gase entbunden worden sind, und daß infolgedessen der Bogen so heiß wird, daß das Glas weich wird und möglicherweise einsinkt. Das läßt sich indessen leicht vermeiden, wenn man von Zeit zu Zeit prüft, ob das Glas zu heiß wird. Wenn Papier, welches man an das Glas hält, kohlt, so ist es Zeit, die Entladung zu unterbrechen und von neuem auszupumpen.

Ohne die verschiedenen Vorteile dieser Form der Quecksilberlampe im einzelnen zu erörtern, möge hier nur noch festgestellt werden, daß die Lampe haltbar ist, und daß sie, ohne daß nasse Tuchstreifen an den oberen Teil des großen Rohres angelegt werden brauchen, kalt bleibt, und daß sich kein Quecksilber an dem Quarzfenster kondensiert.

Anmerkungen.

1) P. Eversheim, Astrophys. Journ. 3. 172. 1907. — Diese Zeitschrift 5. 152. 1907.

2) Ungefähr 25,4 mm. (D. Übers.)

Johns Hopkins University, im März 1908.

(Eingegangen am 30. März 1908.)

Beiträge zur Photochemie.

Von Max Trautz.

II. Anwendung der Thermodynamik.

1. Ableitung der allgemeinen photokinetischen Gleichung.

Im folgenden werden statt der vereinfachten Ansätze der vorigen Abhandlung die vollständigen gegeben und einige theoretische Schwierigkeiten im einzelnen betrachtet.

Wir untersuchen wieder eine Reaktion nach dem Schema

$$mA \rightleftarrows nB \qquad (1)$$

zwischen idealen Gasen.

Das Volumen des Systems sei V, die Bestrahlungsvorrichtung, wie in der letzten Abhandlung angegeben.

Wir machen also die *Annahme*, daß es möglich sei, linearen Abfall der Lichtintensität im System zu erhalten, ohne zu molekularer Dimension der Schichtdicke des ganzen Systems herabsteigen zu müssen. Bei der enorm starken Absorption, die photochemische Vorgänge zu begleiten pflegt, scheint mir der Hinweis darauf, daß die Herstellbarkeit linearen Gefälles hypothetisch ist, durchaus am Platz. Ist es mir doch, trotz Untersuchung einer großen Anzahl Gasreaktionen bis jetzt nicht gelungen, ein ausreichend durchlässiges System zu finden.

Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für chemische Absorption anzunehmen, liegt zwar einstweilen noch kein zureichender Grund vor, obschon die Wahrscheinlichkeit erheblich ist. Doch ist dies für unsere Ableitung nicht erforderlich, da jede beliebige stetige Form des Abklingens der Intensität auf sehr kleine Strecken als linear angesehen werden kann, sofern wir eben damit noch nicht in molekulare Dimensionen geraten.

Wir gehen jetzt nicht, wie in der vorigen Abhandlung von einem Dunkelgleichgewicht, bei dem dazu noch eben die Konzentrationen von A und B sich wie m zu n verhalten, aus, sondern von einem ganz beliebigen Zustand des Systems mit beliebigen Konzentrationen

$$\frac{mx}{V} \text{ und } \frac{ny}{V}.$$

Wenn das Licht diesen Zustand merklich verschiebt, und das ist nur der Fall, wenn die Dunkelreaktion nicht zu rasch geht, dann können wir diese Verschiebung in einzelne Abschnitte zerlegen, wie folgt:

1. Wir trennen zunächst beide Gase ohne Volumenänderung. Dies gelingt bekanntlich ohne Arbeitsaufwand.

2. Dann führen wir die „Verdünnungsarbeit" aus. Wir dilatieren A um einen kleinen Betrag.

3. Dieses Überschußvolumen trennen wir ab, wandeln den darin enthaltenen Stoff A um in B von der Konzentration $\frac{ny}{V}$ und bringen diese Menge B zur Kommunikation mit dem B-Volumen.

4. Wir führen die „Verdünnungsarbeit" aus für das B-Volumen, indem wir es mit dem neuhinzugekommenen B zusammen auf das ursprüngliche Volumen V komprimieren.

5. Wir vereinigen das A-Volumen wieder mit dem B-Volumen, was wieder keine Arbeitsleistung bedingt.

Wir haben also insgesamt eine Verdünnungsarbeit, deren Betrag von der Druckänderung im System abhängt und eine Umwandlungsarbeit, die viel mehr von der speziellen Natur der Reaktion abhängig ist.

Die Arbeiten erhalten wir durch vollständige Differentiation der Gleichung der freien Energie gleich in allgemeiner Form.

$$E = x R T\{\Sigma \ln C^m + \ln k\}$$
$$dE = dx\, R T(\Sigma(\ln C^m) + \ln k) + x R T \Sigma d(\ln C^m) \qquad (2)$$

Der erste Teil des Differentials wird häufig bei photochemischer Gleichgewichtsverschiebung sehr klein sein,[1]) da, soweit bis jetzt bekannt, Reaktionen mit großer Reaktionsenergie durch Licht nur zu sehr geringem Betrag paralysiert werden können. Namentlich in der Nähe des Dunkelgleichgewichts wird der erste Teil des Differentials also wenig Einfluß haben. Er ist in der vorigen Abhandlung einfach weggelassen.[2])

Der zweite Teil des Differentials wird gleich Null, wenn sich die Molenzahl bei der Reaktion nicht ändert. Für diesen Fall sind also die vereinfachten Formeln nicht zu brauchen.

Die vereinfachten Formeln[4]) sind aber, weil gut integrierbar, zur Prüfung der Beziehungen besser geeignet, als die mit den Logarithmen behafteten. Auch ergeben sie dieselben Resultate mit Ausnahme der „Reaktionsordnung", die dann natürlich nicht mehr glatt die erste sein kann und wie man sieht, mit dem zeitlichen Verlauf der Reaktion sich ändern muß.

Wir setzen nunmehr den Ausdruck (2) gleich dem nutzbaren Teil der im Zeitelement dt absorbierten Lichtmengen. Dieser ist

$$dL_n = V \cdot C_a \cdot J_{o,\nu} \cdot \varkappa_{a,\nu} \cdot \frac{T_\nu - T'}{T_\nu} \cdot \alpha_\nu \cdot d\nu \cdot dt. \qquad (3)$$

Hier ist V das Volumen; C_a die Konzentration des absorbierenden Stoffs A, der für Licht von der Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ den Absorptionskoeffizienten $\varkappa_{a,\nu}$ und den Ausnützungsfaktor α_ν hat. Dieser Ausnützungsfaktor ist ein echter Bruch, kann auch noch von Temperatur und Konzentration abhängen und ist als ein der Thermodynamik zunächst wesensfremdes Reibungsglied aufzufassen.

Das Licht habe *im* System die konstante Intensität $\mathfrak{J}_{o,\nu}$ für die Schwingungszahl von $v + dv$ bis v und sinke von der Strahlungstemperatur T_ν auf T'.

Nun erhalten wir durch Gleichsetzung von (2) und (3) und geringfügige Umformung bei gleichzeitiger Integration über alle Schwingungszahlen und Summierung des Lichteinflusses auf *alle* Molekülarten (wobei die chemische Absorption der Stoffe der Gegenreaktion negativ, also gewissermaßen als Lumineszenz zählt)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{\Sigma\left(\cdot C_a \cdot \int_0^\infty \frac{T_\nu - T'}{T_\nu} \cdot \mathfrak{J}_{o,\nu} \cdot \varkappa_{a,\nu} \cdot \alpha_\nu \cdot dv\right)}{\frac{\Sigma m_a (dC_a/C_a)}{\frac{dx}{x}} - \Sigma(\ln C^m) - \ln K} + k_1 \cdot \Pi(C^m) - k_2 \, \Pi(C^{m'}) \tag{4}$$

Der zweite Teil der Gleichung stellt die Dunkelreaktion dar nach dem gewöhnlichen kinetischen Massenwirkungsgesetz.

Man erkennt aus der Formel, wie enorm kompliziert der Vorgang für inhomogenes Licht und Gleichgewichts-ferne Zustände ist. Unsere *Grundbedingung, daß* $\mathfrak{J}_{o,\nu}$ *im* System *zeitlich konstant* sein soll, ist *überhaupt nur für ein sehr schmales Spektralbereich erfüllbar.* Denn bei gegebener Intensitätsverteilung im Spektrum der Lichtquelle ist nur die Konstanthaltung der Intensität einer Wellenlänge möglich, dann dürfen wir auch T_ν als konstant ansehen.

Hiermit berühre ich den schwierigsten Punkt der Ableitungen, der deshalb eingehend besprochen sei.

2. Diskussion der Strahlungstemperatur.

1. T_ν, die Strahlungstemperatur der arbeitenden Strahlung ist die Temperatur der *eintretenden* Strahlung, wie sie durch die Temperatur des als Strahlungsquelle benutzten schwarzen Körpers definiert ist, ist uns also *wohlbekannt.*

Sie ist, da lineare Lichtschwächung vorhanden sein soll, *wahrscheinlich* sehr nahe gleich derjenigen, die als Strahlungstemperatur *im* System herrscht, *wenn* die chemische Absorption zu einem Sinken, auch der Temperatur der übrigbleibenden Strahlung führt. Diese letztere Annahme scheint nicht notwendig zu sein.[3]) Ob wir, wie das bei unserer Versuchsanordnung erforderlich ist, mit fortschreitender Reaktion die Lichtquelle weiter und weiter vom System

entfernen, ist gleichgültig, da die bloße Ausbreitung des Lichtes seine Temperatur nach Planck nicht verändert.

2. T' ist entweder gleich der Strahlungstemperatur *im* System, dies für den Fall, daß die Temperatur der Strahlung, die aus dem System wieder austritt, *überhaupt* gesunken ist.

Oder sie liegt zwischen dieser und der Systemtemperatur. Faßt man die photochemische Reaktion so auf, als ob sie Strahlungsquanten aufzehrte, so ist es plausibel, T' gleich der Systemtemperatur zu setzen.

Eine andere *bestimmte* Wahl hat man nicht.

3. T, die Körpertemperatur des Systems ist uns zwar bekannt, aber es scheint mir nicht wahrscheinlich, daß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bei photochemischen Reaktionen noch vorliegt. Dies führt auf das Gebiet der Dispersionstheorie, womit hier *nicht* gearbeitet werden soll, da der hypothetische Charakter unserer thermodynamischen Grundannahmen (Reversibilität, $T' = T$, linearer Lichtabfall möglich) klar liegt, die Dispersionstheorie aber mit ihren vielen Konstanten fast jedes Resultat erklären ließe.

4. Wie gestalten sich die Ableitungen, wenn T_ν nur noch für einzelne Strahlenbündel, T' nur noch für Volumenelemente von molekularen Dimensionen (zeitlich oder räumlich als Mittelwert) definiert ist?

Dann wird der Faktor $\frac{T_\nu - T'}{T_\nu}$ sich nicht mehr auswerten lassen und alle Schlüsse, die aus der Einführung dieses Faktors erwachsen, versagen.

Welche experimentell prüfbaren Schlüsse ergeben sich aus der Einführung des Faktors $\frac{T_\nu - T'}{T_\nu}$.

Der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen muß in der Weise von der Strahlungstemperatur abhängen, daß er für tiefere Lichttemperaturen wächst.

Da experimentell tiefe Lichttemperaturen von ausreichender Intensität nur im *Rot* zu erzielen sind, so ist es seit Jahren mein Bestreben gewesen, rotempfindliche Reaktionen aufzufinden, die die hier angeführte Beziehung, welche ich schon früher andeutete,[4] zu prüfen gestatten.

Erst neuerdings ist mir dies gelungen und ich werde in den weiteren Beiträgen zur Photochemie darüber berichten.

Ein weiterer Schluß ist wohl hier noch von Interesse. Wenn man aus dem Rot eines 700° heißen und dem eines 2000° heißen schwarzen Körpers dasselbe Rot, etwa 670 $\mu\mu$ herausblendet, das des 2000° heißen Körpers durch ausreichende Entfernung und Herausblendung auf die Intensität des 700° heißen Rots schwächt, dann haben wir *zwei nach Wellenlänge und Intensität identische Strahlenbündel*, in denen man mit Bolometer usw. keine Unterschiede zu entdecken vermag. Messen doch diese Instrumente Gesamtenergien.

Die freie Energie der beiden Rot ist jedoch verschieden, die des höher temperierten ist größer, wie sich, *wenn* sich die freie Energie mit Hilfe des Quotienten $\frac{T_\nu - T'}{T_\nu}$ bei chemischen Lichtreaktionen messen läßt, bei diesen und bis jetzt nur auf diesem Weg nachweisen läßt.

Man erkennt unschwer, daß das Korrelat zu dieser höheren freien Energie, überhaupt zu dem *Wirkungsunterschied der beiden sonst identischen Rot* in der *verschiedenen Interferenzfähigkeit* der beiden Bündel liegt.

Hierüber, sowie über den Versuch, die Verschiedenheit der chemischen und Interferenzwirkung experimentell nachzuweisen, soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Anmerkungen.

1) Der Faktor 3 in den Formeln (33a) und (34a) ist zu tilgen in der vorigen Abhandlung, Ztschr. f. wiss. Phot. **6.** 270—271. 1908.

2) A. **Byk**, Z. phys. Ch. **62.** 454 betrachtet im Gegenteil Fälle weit vom Gleichgewicht entfernt und vernachlässigt daher die Verdünnungsarbeit.

3) cf. **Warburg**, Verh. d. D. Phys. Ges. 1907. **5.** 753.

4) M. **Trautz**, Ztschr. f. wiss. Phot. **4.** 359. 1908.

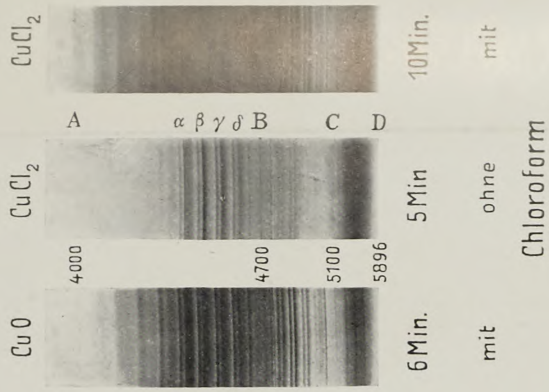
Physikal.-Chem. Institut von Prof. G. Meyer,
Freiburg i. B., 22. Juni 1908.

(Eingegangen am 24. Juni 1908.)

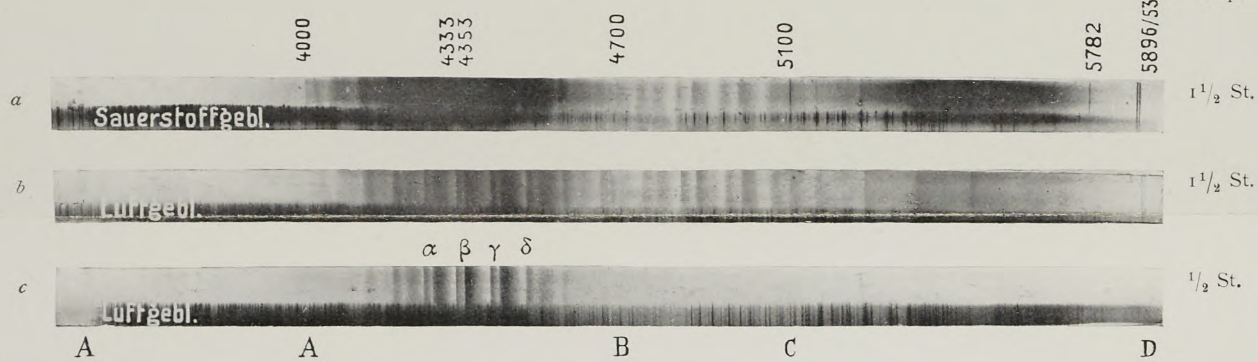
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

$CuCl_2$-Spektrum.

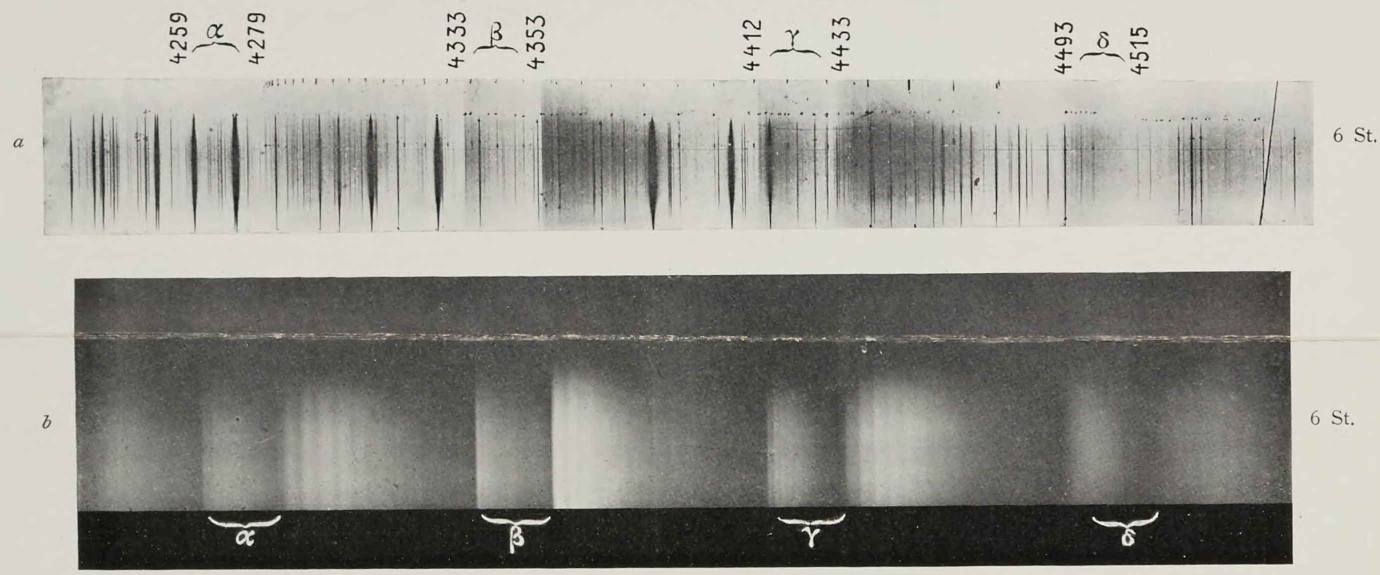
Figur I.



Figur II.



Figur III.



Peter Kien.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 10.

Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids.

Von Peter Kien.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

I. Geschichtliches.

Seitdem durch die Untersuchungen von Mitscherlich[1]) und Diacon[2]) feststand, daß die „Verbindungen der Metalle andere Spektren haben, als die Metalle selbst", fehlte es nicht an Forschern, welche die Spektren der einzelnen Verbindungen untersuchten. Schon Alexander Mitscherlich bemerkte, daß sich „meist eine bestimmte Regelmäßigkeit in der Anordnung der Helligkeiten und Dunkelheiten beobachten läßt". Es hat seither nicht an Versuchen gefehlt, diese „Regelmäßigkeiten" herauszufinden, rechnerisch festzulegen und Gesetze aufzustellen, nach welchen sie sich verhalten sollen. Daß solche Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, ist längst bewiesen. In den einzelnen Spektren sind Serien vorhanden, und zwischen den verschiedenen Spektren sind ganz bestimmte Beziehungen zu finden.[3])

Für die Linienspektra ist die Forschung schon bedeutend weiter fortgeschritten als in der Untersuchung der Bandenspektra. Erst H. Deslandres gelang es im Jahre 1888, nachdem er eine Anzahl von Bandenspektren systematisch untersucht hatte, richtige Gesetze aufzustellen.

Das Studium der Bandenspektra ist deshalb ein schwieriges, weil meist mehrere Banden übereinandergelagert sind, und es einer großen Dispersion bedarf, um die außerordentlich zahlreichen, teils ineinander übergreifenden Linien auseinanderzuziehen oder „aufzulösen". Da nun aber die Verbindungsspektra im allgemeinen sehr lichtschwach sind, ist es bis jetzt kaum gelungen, Bandenspektra vollständig bis auf ihre letzten Bestandteile zu untersuchen. Erst wenn das gelungen sein wird, wird man über die Konstitution der Bandenspektra genaue, allgemein gültige Schlüsse ziehen können.

1) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116** u. **121.** 1864.

2) Diacon, C. R. **LVI** und Ann. de Chim. et Phys. 4. **6.** 1865.

3) Kayser, Handbuch d. Spektrosk., Bd. II, p. 464 ff.

Als lichtstarke Spektra dieser Art sind seit langer Zeit die Spektra der Chloride, und speziell das des Kupferchlorids bekannt. Zwar bezeichnet Mitscherlich das Manganspektrum als das lichtstärkere, doch nach anderen Forschern, z. B. O. Vogel, die darüber Vergleiche angestellt haben, steht das Spektrum der Borsäure und das des $CuCl_2$ dem Mn-Spektrum sehr wenig nach.

Wohl kein anderes Spektrum hat bis jetzt eine so ausgedehnte Geschichte aufzuweisen, als das $CuCl_2$-Spektrum, und es dürfte nicht an Interesse fehlen, die verschiedenen Arbeiten von Anfang an zu verfolgen.

Die erste Untersuchung ist wohl die von J. F. W. Herschel im Jahre 1823 angestellte.[1] Nachdem er die Absorptionsspektra von kolorierten Gläsern und farbigen Lösungen untersucht hat, kommt er zu den Spektren der Flammen und sagt: The solution of muriate of copper in alcohol is of an emerald-green colour; that of the nitrate is blue. The colours of their respective flames are the reverse; the former giving a blue, and the latter a fine green flame, the types of which are given in Figure . . .

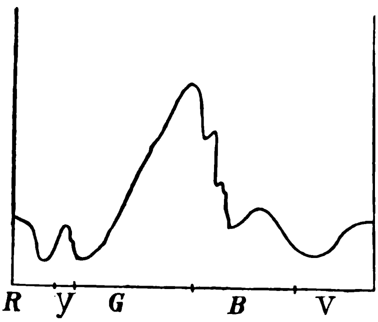


Fig. 1.

Es folgt dann unter anderen die erste Zeichnung dieses interessanten Spektrums. (Figur!)

Von 1823 ab wurde keine Untersuchung veröffentlicht, bis im Jahre 1862 Gladstone[2]) in einem Briefe, der Bezug nimmt auf A. Mitscherlichs gleichzeitige Untersuchungen vom selben Jahre, die Frage aufwirft, ob dieses Spektrum wohl den Cu-Salzen angehöre. Er weist auf die Tatsache hin, daß „gewöhnliches Kochsalz, wenn man es auf die rotglühenden Kohlen eines gewöhnlichen Feuers wirft, violette Flammen erzeugt“. „Das kann am besten beobachtet werden“, fügt er hinzu, „wenn altes Schiffsholz verbrannt wird.“

Gladstone „analysiert“ nun die Flammen und gibt von dem Spektrum, das er sieht, folgende Beschreibung: Es besteht aus 3 Liniengruppen: die erste ist grün und dehnt sich aus bis zur be-

1) Transactions Roy. Soc. Edinburgh **9.** II. 1823.
2) Philos. Magazine (4) **24.** 417—419.

kannten Linie *B*; die zweite bläulichgrün und blau, liegt auf der anderen Seite von *F*; die dritte violett, reicht von der Mitte zwischen *F* und *G* ein wenig über *G* hinaus . . . Jede besteht aus 4 beinahe gleichweit entfernten Linien, von denen die 2 mittleren heller sind als die beiden äußeren.

Dabei fiel ihm die Ähnlichkeit in der Konstruktion der Banden mit denen des $CuCl_2$-Spektrums auf.

Gladstone untersucht dann auch die Spektren von Platinchlorid und Goldchlorid in der Spiritusflamme, und glaubt sich zu der Annahme berechtigt, es seien dieselben Banden sichtbar, wie bei dem entsprechenden Kupfersalze. Ebenso, fährt er fort, gibt Quecksilberchlorid in der Flamme eines Bunsenbrenners dasselbe Licht. Eine Wasserstoffflamme vermag es von Nickel- und Cobaltchlorid zu erzeugen; will man es jedoch von chemisch reinem Natrium-, Barium- und Kaliumchlorid erlangen, dann ist glühende Kohlenhitze notwendig . . . Auch Zinkchlorid weist es bei dieser hohen Temperatur auf; ebenso Eisenchlorid, nur weniger deutlich. So ganz sicher ist Gladstone jedoch über den Ursprung des Spektrums nicht, denn er fügt hinzu: But a doubt must rest on such observations made with a coal-fire, as it is quite conceivable, that these chlorides may give up their chlorine to the alkalies or earths of the ash. Bei Silberchlorid bleibt er im Zweifel, ob es dasselbe Spektrum ist. Es gelang ihm nicht, die violette Farbe von Calcium-, Blei- oder Manganchlorid zu erhalten. Zum Schluß legt sich Gladstone die Frage vor, ob das charakteristische Spektrum wohl vom Chlorid oder vom Chlorgas erzeugt wird, oder etwa: on the combination of the chlorine with the carbon or hydrogen of the combustible.

Fast zu gleicher Zeit wie Gladstone, aber auf viel ausgedehnterer Grundlage, untersuchte Alexander Mitscherlich auf acht verschiedenen Methoden die Spektra der Salze. Er erbrachte zum ersten Male den Beweis, daß die Verbindungen andere Spektra haben als die Elemente.[1]) Bei dieser Gelegenheit untersuchte er auch das $CuCi_2$-Spektrum und brachte eine übersichtliche, allerdings weder vollständige noch genaue Zeichnung desselben.

Auch Mitscherlich fand das Spektrum bei Anwendung von Kochsalz.[2]) Er folgerte zuerst theoretisch, daß „wenn man metal-

1) Pogg. Ann. **116.** 499ff.; **121.** 459ff. 1864.

2) Ibidem 473.

lisches Kupfer mit Kochsalz erhitzt, das Chlor, welches durch die Zersetzung des Kochsalzes bei hoher Temperatur frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet, und ein Chlorkupferspektrum geben muß, da Chlorkupfer bei dieser Temperatur (der Flamme) nicht zersetzt wird . . ." Seine theoretische Erörterung findet er in der Tat durch seine Versuche bestätigt. Er erhitzt Kochsalz auf einer Kupferplatte und beobachtet das Chlorkupfer in der Flamme durch den Spektralapparat.

Die Resultate Mitscherlichs wurden geprüft und fast vollständig bestätigt von Diacon.[1]) Er untersuchte allerdings nicht die Flammen-, sondern die Funkenspektren. Er ist der erste, welcher erkennt, daß bei den Chloriden meist nicht ein, sondern mehrere Spektren zugleich sichtbar sind, nämlich außer dem der Chloride noch das des Oxyds und teilweise das Spektrum des Metalles selbst. Diese Theorie ist für die späteren Untersuchungen wertvoll gewesen. Beim $CuCl_2$-Spektrum findet er einige Abweichungen von Mitscherlichs Angaben. Im übrigen stellt er fest, daß Kupferchlorid und Kupferchlorür dasselbe Spektrum geben.

Seine Zeichnung entspricht weniger der Wirklichkeit als die Mitscherlichs.

Wir finden nun im Jahre 1871 zwei Arbeiten, die sich mit den Spektren der Kupfersalze befassen; eine von Prof. Leeds,[2]) die andere vom Astronomen P. C. Smyth.[3]) Wesentlich ist an der ersten — welcher übrigens recht schöne schematische Darstellungen der verschiedenen Spektren beigefügt sind — die Bemerkung, daß bei höheren Temperaturen das Spektrum teils verschwindet, teils an dessen Stelle ein anderes Spektrum tritt, welches im grünen Teile liegt und nur eine Bande zeigt. Ist die Kupferchloridlösung konzentrierter, so treten wieder zu gleicher Zeit die violetten und die grünen Banden auf. Auch zeigt sich bei seinen Versuchen manchmal ein Spektrum, das aus lauter Linien besteht, das „jedoch nicht von inkandeszenten Teilchen des Metalles herrühren kann".

Die Arbeit von C. P. Smyth bringt außer einer schwer verständlichen schematischen Zeichnung des Spektrums nichts, was von besonderem Werte sein dürfte.

Die erste und gründlichste Untersuchung des Kupferchloridspektrums stammt von Lecoq de Boisbaudran aus dem Jahre 1874.

1) Ann. de Chim. et Phys. (4) **VI.** 1865.
2) Quarterly Journ. of Science, Jan. **1871.**
3) Edinburgh. Astronom. Observ. **13.** 1871. R. 85.

Er gibt in seinem Werke „Les spectres lumineux", welches in der Spektralforschung von dauerndem Werte bleiben wird, trotzdem er im Jahre 1874 auf sehr unvollkommene Apparate angewiesen war, eine sehr eingehende Beschreibung des $CuCl_2$-Spektrums — sowohl in der Flamme als auch im Funken. Auch ist die Zeichnung in seinem „Atlas" die beste, die bis jetzt veröffentlicht ist. Seine Wellenlängen weichen wohl nur deshalb von unseren heutigen ab, weil er noch mit anderen Normalen arbeitete und er auf das direkte Ablesen mit dem Auge angewiesen war. Wegen der Unschärfe der Banden und deren Helligkeitswechsel sind nach der eigenen Angabe seine Messungen ziemlich unsicher. Auf die Arbeit Lecoqs werde ich noch bei meinen eigenen Versuchsanordnungen zurückkommen.

Die Tatsache, die bereits Gladstone bemerkte, daß das $CuCl_2$-Spektrum sich zeigte, wenn er Kochsalz in ein Kohlefeuer warf, verursachte in den siebziger Jahren einen interessanten Streit, der in der „Nature" ausgefochten wurde. Zunächst stellt E. Schuster[1]) die Frage, wodurch die violetten Flämmchen, die man bei einem glühenden Kohlefeuer bemerkt, besonders wenn Kochsalz hineingestreut wird, hervorgerufen werden, und wie es komme, daß dieselben dasselbe Spektrum zeigen wie Kupferchlorid.

Bald darauf, in demselben Jahre noch, antwortet N. Müller,[2]) diese violetten Flammen gehören, ebenso wie deren Spektrum, zu vielen Chloriden — auch habe er es gefunden bei „Microcosmic"-Salz.

Merkwürdigerweise behauptet bald darauf Hardmann,[3]) die blauen Flämmchen gehörten zu Kohlenoxyd. Als Beweis begnügt er sich jedoch damit, eine lange chemische Ableitung zu bringen, um zu zeigen, wie sich Kohlenoxyd im Kohlefeuer entwickle.

Von größerer Bedeutung ist jedoch die in demselben Jahrgange[4]) veröffentlichte Abhandlung von Michie Smith. Er will über den wirklichen Ursprung des Spektrums im Kohlefeuer keine Vermutung aussprechen, ist aber mit Gladstone und Müller der Meinung, daß andere Chloride, speziell Kalium- und Ammoniumchlorid, ja daß Kaliumbromid dasselbe Spektrum haben.

Ein Versuch von ihm muß noch angeführt werden. Er läßt die Flamme des Bunsenbrenners an Kochsalz vorbei über eine

1) Nature **13.** 1876. 207.
2) Id. **13.** 1876. 448.
3) Id. **14.** 1876. 506.
4) Id. **14.** 1876. 570.

Eisenplatte streichen und will dann die violette Flamme mit dem Spektrum des $CuCl_2$-Spektrums bemerkt haben. Auch auf diesen Versuch werde ich noch zurückkommen.

Im Jahre 1879[1]) endlich kommt Percy Smith wieder auf das Spektrum zurück und will es gefunden haben im Funkenspektrum der Salzsäure — neigt deshalb zu der Ansicht, daß es einfach das gemeinsame Spektrum der Chlorsalze ist — was natürlich durch die bis dahin gemachten Untersuchungen schon längst widerlegt war.

Von da ab ruht der Streit um das $CuCl_2$-Spektrum, bis im Jahre 1890 Salet in den „Comptes rendus"[2]) die Frage wieder aufgreift, und das Rätsel des Kohlefeuerspektrums dadurch löst, daß es ihm gelingt, nachzuweisen, daß die Kohlen Spuren von Kupfer enthalten, die sich dann mit dem freiwerdenden Chlor des zersetzten Kochsalzes verbinden, und so das $CuCl_2$-Spektrum zeigen.

Derselben Ansicht ist auch A. S. Herschel,[3]) der jedoch zunächst auf eine Ähnlichkeit des Spektrums mit dem Chlorgasspektrum hinweist, dann aber feststellt, daß ein wirklicher Zusammenhang nicht nachgewiesen ist.

Unterdessen hatten mehrere Forscher sich mit dem eingehenderen Studium des Spektrums selbst befaßt.

Plücker und Hittorf machten in ihrer grundlegenden Arbeit „On the Spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different Spectra of the same elementary gaseous substance",[4]) über das Spektrum die Bemerkung, daß es in der Bunsenflamme nicht so viele Banden zeigt als in der Knallgasflamme. Auch sahen sie schon 4 Kupferlinien. Sie fanden die Zahl der Linien größer, die der Banden geringer, wenn das Gas in „spectral tubes" untersucht wurde. Beim Funken zwischen Kupferelektroden sahen sie nur Linien. Sie nennen das Bandenspektrum: erster Ordnung, das Linienspektrum bezeichnen sie als zweiter Ordnung.

Anknüpfend an diese Arbeit gab später Ciamician, als er 1877 „die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen" untersuchte,[5]) einige Angaben über das $CuCl_2$-Spektrum, doch liegt der Hauptwert seiner Arbeit für uns darin, daß er Vergleiche anstellt zwischen den verschiedenen Spektren. Seine Zeichnung

1) Nature **19.** 1879 und Chemical News **39.** 141. 1879.
2) C. R. **110.** 282. 1890.
3) Nature **41.** 513. 1890.
4) Phil. Trans. **155.** 26. 1865.
5) Wiener Berichte **76.** II. 499 ff.

steht der von Lecoq bedeutend nach. Doch gibt er neben ihr, zum ersten Male seit Mitscherlich, eine Zeichnung des CuO-Spektrums. Wir sehen da, daß außer den Linien, die dem Kupfer angehören, nur noch der mit Linien durchsetzte kontinuierliche Teil im Orange und zwei Banden im Rot gemeinsam sind. Wie weit dies richtig ist, wird später zu untersuchen sein.

Bis dahin ist immer noch die Zugehörigkeit der verschiedenen Kupfersalzspektren nicht gelöst.

Professor Hartley veröffentlichte im Jahre 1894[1]) Messungen, die er an einem Spektrum vornahm, das er als Kupferoxydspektrum bezeichnet. Im Jahre 1901[2]) veröffentlichte er die Photographie seines Spektrums, das er da allerdings als „Copper, as copper oxide . . .“ bezeichnet. Es besteht aus ca. 6 teils übereinandergelagerten Banden, jedenfalls dieselben, die Lanzrath[3]) später gemessen hat. Hartley vergleicht seine Messungen mit denen von Lecoq de Boisbaudran, und findet sie dort bis auf den violetten Teil, den Lecoq mit bloßem Auge nicht sehen konnte, alle wieder — ein Zeichen, daß dies Spektrum auf dem von Lecoq de Boisbaudran aufgelagert war.

Eine dieser Banden, merkwürdigerweise aber auch nur eine, nämlich die bei $\lambda = 4279$, wurde von O. H. Basquin gefunden, wenn er den Bogen zwischen zwei Kupferelektroden in einer Wasserstoff- oder Wasserdampfatmosphäre brennen ließ.[4])

Dieser Umstand spricht dafür, daß die erwähnte Bande dem Kupfer angehört und nicht dem CuO. Doch ein Beweis ist es nicht, da gerade in der Spektroskopie außerordentlich geringe Mengen einer Substanz auf das Spektrum ihre Einwirkung haben. Es ist wohl kaum möglich, selbst durch längeres wiederholtes Auspumpen, jede Spur von Sauerstoff aus den Elektroden und aus der Atmosphäre zu entfernen.

Die schon oben erwähnte Arbeit von W. Lanzrath ist der erste konsequente Versuch, das Cu resp. CuO-Spektrum vollständig zu erhalten und die Wellenlängen zu bestimmen. Leider hat der Verfasser dieser Arbeit keine Photographie seines Spektrums ver-

1) Phil. Trans. **185.** A. 208. 1894.

2) Hartley and Ramage, Trans. Dublin Soc. (2) **7.** Tafel I.

3) W. Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers. Inaugural-Dissert. Bonn 1904.

4) Astrophys. Journ. **1901.** II. 1.

öffentlicht. Seine Messungen fördern auffallend schöne Serien zutage, die er nach dem Deslandresschen Gesetze ausgerechnet und verglichen hat. Seine Zahlen stimmen mit denen von Basquin und den von mir am großen Diffraktionsgitter gemessenen gut überein. Allerdings möchte ich seine Angabe etwas bezweifeln, daß er am kleinen Gitter von 1 m Radius die Wellenlängen bis auf 0,01 Å genau hat messen können, und der Fehler 0,03 Å nicht überschreite.

Zwei Jahre später befaßte sich R. Derichsweiler[1]) mit dem Studium der Bandenspektra der Cu-Haloide, mithin auch mit dem Kupferchloridspektrum. Ihm kommt es jedoch weniger auf die eingehende Untersuchung des einzelnen Spektrums an, als auf die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten zwischen den Bandenspektren der Cu-Haloide. Deshalb geht er auch rasch über den experimentellen Teil hinweg, um sich mit den Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht der Substanzen und den Schwingungszahlen ihrer Spektren zu beschäftigen, im Anschluß an eine Arbeit von Ch. M. Olmstedt aus demselben Jahre. Auch hier ist leider nur eine rohe Zeichnung des Spektrums zu finden.

Dieser geschichtliche Überblick sollte an dem Beispiele eines der lichtstärksten und bekanntesten Bandenspektren zeigen, wie schwierig es ist, trotz der vielen Versuche, die schon gemacht wurden, in die Struktur und das Wesen der interessanten Bandenspektren einen Einblick zu erhalten.

II. Eigene Untersuchungen.

Es bleiben immer noch bei all den angeführten Arbeiten eine ganze Anzahl von Fragen unaufgeklärt in bezug auf das $CuCl_2$-Spektrum: Zunächst die spezifische Zugehörigkeit der verschiedenen Spektra bei steigender oder sinkender Temperatur; ferner der vielfach bemerkte Intensitätswechsel. Vor allem aber ist über das Aussehen der einzelnen Banden des $CuCl_2$-Spektrums soviel wie nichts bekannt. Zuletzt ist das vielbesprochene Spektrum des Kochsalzes im Kohlefeuer erst durch Beobachtungen mit dem Auge, nicht aber durch eine photographische Aufnahme so festgelegt, daß jeder Irrtum ausgeschlossen ist. Auch muß nach dem Grund ge-

1) Ztschr. f. wiss. Phot. IV. 401. 1906.

fragt werden, weshalb so viele Forscher das Spektrum bei anderen Salzen zu sehen glaubten.

Ich habe es mir deshalb auf den Vorschlag des Herrn Professor Kayser zur Aufgabe gestellt, das $CuCl_2$-Spektrum sowohl in bezug auf seine Intensität, als auch auf seine Struktur mit größerer Dispersion zu studieren.

Meine Aufnahmen am kleinen Rowlandschen Gitter des Bonner Instituts gestatteten mir, die Arbeiten von Derichsweiler und Lanzrath teilweise zu ergänzen, die Zuhilfenahme des großen Gitters sollte einen wesentlich neuen Einblick in die Struktur der Banden ermöglichen.

Da die Untersuchungen von Diacon und Lecoq de Boisbaudran ergeben haben, daß das Spektrum des Kupferchlorids im wesentlichen dasselbe ist im Funken und in der Flamme, nur daß letzteres viel intensiver, ausgedehnter und zu längeren Aufnahmen geeigneter, legte ich mich auf letztere Methode fest und begnügte mich einstweilen mit der Untersuchung des Flammenspektrums.

1. Apparate.

Dasselbe wurde hervorgebracht durch Verflüchtigung des Salzes in der Gebläseflamme eines Linnemannschen Gebläsebrenners. Um den Einfluß der Temperatur auf das Spektrum zu untersuchen, benutzte ich folgende, von Hartley[1]) als sehr zweckmäßig angegebene Aufstellung. Der Gasstrom wurde mittels eines Glasrohres in Y-Form geteilt. Ein Teil war direkt zum Brenner geleitet, der andere ging durch eine Flasche hindurch, in welcher Bimsteinstückchen mit Chloroform getränkt waren. Die beiden Teile vereinigte ich wieder durch ein zweites Y-Rohr, ehe sie in den Brenner eintraten. Zwei Glasröhren gestatteten, nach Belieben die Gaszufuhr mit oder ohne Chloroformdämpfe zu regulieren. Später brachte ich eine ähnliche Vorrichtung in den Sauerstoff- resp. Luftstrom. Auf diese Weise konnte ich die Zersetzung des Kupferchlorids möglichst verringern und andererseits die Temperatur der Flamme, die ja durch Einführung von Chloroformdämpfen bedeutend herabgedrückt wird, innerhalb gewisser Grenzen variieren lassen.

Um das ausgesandte Licht möglichst auszunutzen, brachte ich die horizontal auf den Spalt gerichtete Flamme in einen parabolischen Hohlspiegel aus vernickeltem Messingblech, und zwar so, daß

1) Proc. Dubl. Soc. **XI.** No. 19.

der hellste Teil möglichst in der Nähe des Brennpunktes lag. Die parallel austretenden Lichtstrahlen vereinigte ich durch eine geeignete Linse.

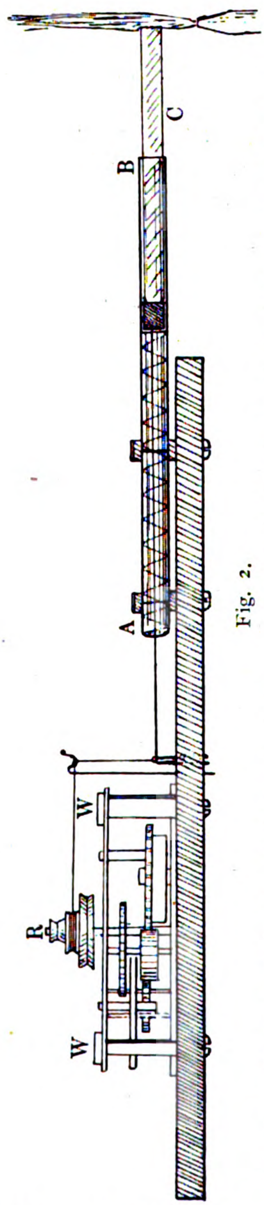


Fig. 2.

Das hygroskopische Salz wurde in die Flamme eingeführt mittels Papierfilter, sogenannter „Zigaretten“. Um eine konstante Flamme zu erzielen durch gleichmäßige Einführung der Substanz, konstruierte ich mir folgendes kleine Instrument:

Ein Glasrohr (*AB*), in welches die „Zigarette“ bequem hineinpaßte, wurde an einem Ende (*A*) so zugeschmolzen, daß nur ein dünner Draht hindurch konnte, das andere Ende blieb offen. In dieses Glasrohr brachte ich eine Feder (Spirale) aus dünnem Stahldraht, welche durch ihre Ausdehnung die „Zigarette“ (*C*) hinauszudrücken sucht. Diese Feder wurde mittels eines Drahtes, der durch das verjüngte Ende des Glasrohres hindurchgeführt war, zurückgehalten, und durch ein Uhrwerk langsam und regelmäßig losgelassen.

Ich benutzte dazu einen billigen amerikanischen Wecker (*W*), entfernte denselben aus dem Gehäuse und löste die Zeiger ab. Auf die so freigewordene Achse der Zeiger setzte ich eine dreiteilige Welle (*R*) auf, um welche ein starker Faden gewickelt war, dessen Abwicklung das allmähliche Hinausgleiten der „Zigarette“ gestattete. Dadurch, daß die Welle jede Stunde eine Umdrehung vollzieht, konnte ich durch geeignete Wahl des Durchmessers der Welle genau die Quantität bestimmen, die in der Flamme verflüchtigt wurde. Dies hielt ich deshalb für notwendig, weil, wie Lecoq de Boisbaudran festgestellt hat, bei $CuCl_2$ die Quantität des eingeführten Salzes auf das Spektrum einen großen Einfluß hat.

Das Ganze befestigte ich auf einer Holzplatte, die sich bequem an ein Stativ festklemmen ließ. Diese Einrichtung gestattete mir auch, längere Aufnahmen am großen Gitter

zu machen, ohne mich in unmittelbarer Nähe den giftigen Chlordämpfen allzusehr auszusetzen.

Die ersten Aufnahmen machte ich mittels des sehr lichtstarken Steinheilschen Glasspektrographen des Physikalischen Instituts. Ihr Zweck war, den Einfluß der Temperatur und der Chlordämpfe auf die Flamme und den Intensitätswechsel des Spektrums zu studieren.

Die weiteren Aufnahmen wurden mit dem kleinen Rowlandschen Gitter von 1 m Krümmungsradius gemacht. Sie gaben alle Teile des Spektrums wieder mit Ausnahme des roten Teiles, für den die Schleussnerschen Planfilms nicht empfindlich waren.

Den Teil von $\lambda = 4200$ bis 4500 photographierte ich an dem bekannten Rowlandschen Konkavgitter[1]) von 16000 Linien pro inch = 6300 Linien pro cm und 6,6 m Krümmungsradius. Leider reichte die Expositionszeit von $5^1/_2$ Stunden nicht hin, um das Spektrum unterhalb $\lambda = 4271$ und oberhalb 4491 zu erhalten. Doch dieser Teil genügt schon, um einen Einblick in die Struktur der Banden zu erhalten.

Die erste Untersuchung, die ich anstellte, war die des Intensitätswechsels. Derselbe ist so groß, daß auf photographischem Wege eine genaue Untersuchung kaum möglich ist. Nur bei den allerkürzesten Aufnahmen am Spektrographen zeigt sich ein klarer Unterschied in einzelnen Teilen des Spektrums.

2. Methode.

Die Intensität fand ich weniger durch die Temperatur direkt, als vielmehr durch die von ihr beeinflußten chemischen Vorgänge in der Flamme bedingt. Vor allem ist es die Menge des in die Flamme eingeführten Salzes, die von großem Einflusse ist — was übrigens schon von Lecoq de Boisbaudran festgestellt wurde.[2])
Er unterscheidet vier Phasen:

1. Wird eine große Menge $CuCl_2$ eingeführt, so ist das Spektrum beinahe kontiunierlich im roten, gelben und im Anfang des grünen Teiles. Einige Banden im grünen Teile sind recht schön sichtbar; am schönsten die bei 5260 beginnende. Nach kurzer Zeit tritt ein Wechsel zur folgenden Periode ein:

---

1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Ztschr. f. wiss. Phot. I. 325 ff. 1903.

2) Spectres lumineux. Paris 1874. p. 156.

2. Periode: Die Menge des $CuCl_2$ verringert sich: Im Rot sind Banden, im Grün zahlreiche Linien sichtbar, vom Grün zum Violett erscheinen Doppelbanden. (Diese Periode ist für die photographische Aufnahme die günstigste, weil sie die sämtlichen Banden des $CuCl_2$-Spektrums am deutlichsten zeigt.) Im Grünen verschwinden allmälich die Banden, und es erscheinen an deren Stelle schon einfache Linien: des raies non dégradées.

3. Periode: Die Menge der Substanz nimmt noch ab: Im Roten und zwischen grün und violett sind die Banden noch sichtbar, doch im Grün erscheinen Linien, welche heller sind als die übrigen Teile des Spektrums.

4. Periode: Das $CuCl_2$ ist beinahe verschwunden, „et laisse un résidu d'oxyde". Linien und Doppelbanden sind nicht mehr sichtbar. Nur ein Band bleibt zwischen 4850 und 5550, dessen Maximum von 5200 bis 5550 liegt. Dieses grüne Band erscheint sogar, wenn sehr geringe Spuren von $CuCl_2$, CuO und Cu vorhanden sind.

Diese Feststellungen von Lecoq de Boisbaudran fand ich vollauf bestätigt, und es ist wohl kaum möglich, das Spektrum besser zu charakterisieren. Nur glaube ich seine Angaben der 4. Periode dahin berichtigen zu müssen, daß das übrigbleibende starke Band bei $\lambda = 5100$ beginnt und bis $\lambda = 5800$ reicht mit dem Maximum bei $\lambda = 5400$ bis 5600.

Wie ich oben bemerkte, ist die günstigste Periode, mit anderen Worten, das möglichst reine $CuCl_2$-Spektrum, im zweiten Falle vorhanden. Diese Periode konnte ich durch entsprechende Einführung von Chloroformdämpfen und geregelte Zuführung des Salzes mit dem „Zigaretten"-Apparat dauernd erhalten.

Wie schwer es ist, die Lichtstärke und die Intensität eines Spektrums auf photographischem Wege festzustellen, möge folgendes Beispiel zeigen:

Professor Hartley veröffentlicht[1]) eine sehr schöne kleine Aufnahme des $CuCl_2$-Spektrums, die einzige übrigens, welche bis jetzt veröffentlicht ist.[2]) Dieselbe ist nicht im geringsten überexponiert, trotzdem Hartley 2 Stunden exponiert hat. Meine Aufnahmen waren mit 10 Minuten meist schon überexponiert — selbst wenn

1) Proc. Dubl. Soc. 1907. **XI.** No. 19. Pl. XX.

2) Diese Aufnahme Hartleys gab die Anregung zu dieser Arbeit.

ich wie Hartley CuO in die mit Chloroformdämpfen gesättigte Sauerstoffleuchtgasflamme brachte.[1])

Ich benutzte zu den Aufnahmen Schleußners Emulsionsplatten. Am kleinen Gitter ausschließlich orthochromatische Planfilms.

Am Spektrographen machte ich eine ganze Reihe von Aufnahmen, um mir möglichst viel Vergleichsmaterial zu verschaffen.

Am kleinen Gitter photographierte ich das Spektrum 8mal, wobei ich die Expositionszeit von $^1/_2$ bis zu $2\,^1/_2$ Stunden variieren ließ. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn der violette Teil deutlich war, die übrigen Teile sich kaum auf der Platte zeigten. Wollte ich dagegen die Banden im Grün deutlich erhalten, so war der violette Teil längst bis zur Undeutlichkeit überexponiert.

Einen Teil der Aufnahmen machte ich mit Quarzlinse, um eventuelle Teile des Spektrums im Ultraviolett zu erhalten. Es zeigte sich, daß dort keine Banden liegen.

Zuletzt stellte ich am großen Gitter bei $\lambda = 4400$ ein, um den violetten Teil des Spektrums zu erhalten, für welchen die Platte am empfindlichsten ist. Ich machte zwei Aufnahmen mit $^1/_2$ mm breitem Spalt und zwei mit möglichst engem Spalt. Die Expositionszeit war je $5\,^1/_2$ und 6 Stunden.

Als Vergleichsspektrum wurde jedesmal das Eisenspektrum photographiert, und zwar nach Abblendung einer Hälfte der Platte.

Die Ausmessung der Platten geschah nach der im Bonner Physikalischen Institute angewandten ausgezeichneten Methode mit der Teilmaschine von Professor Kayser.[2])

Als Eisennormalen wurden die von Prof. Kayser benutzt, über 4500 hinaus die des Rowlandschen Sonnenatlas.

Die Platten wurden in der Regel 3mal, teilweise 4mal gemessen. Wo bei den Banden eine scharfe Kante nicht vorhanden war, wurde nach Vergleich der verschiedenen Platten die Stelle anpunktiert und gemessen, wo nach dem brechbareren Teil hin (die Banden des $CuCl_2$ sind alle nach Rot abschattiert) die erste Spur der Bande sich zeigt. Daher können sich bei der Messung der Banden Fehler von 1 und mehr Å befinden.

---

1) Wie mir Prof. Kayser mitteilt, ist H.s Spektrograph ebenso lichtstark wie der von mir benutzte.

2) Handbuch d. Spektrosk., Bd. I, Kap. V, § 567.

III. Das Spektrum.

1. Erklärung des Spektrums.

Bevor ich zur Aufzählung der Linien und Banden übergehe, möchte ich an Hand der beiliegenden Tafel eine Übersicht über das Spektrum geben.

Die Photographien zeigen das $CuCl_2$-Spektrum, teilweise überlagert durch die CuO oder Cu-Banden. Figur I und II zeigen das ganze Spektrum mit Ausnahme des roten Teiles.

Dasselbe teile ich zur größeren Übersicht durch die Buchstaben *A* (4000), *B* (4700), *C* (5100), *D* 5896 (Na) in 3 Teile.

Dem $CuCl_2$-Spektrum gehören die sofort erkenntlichen schönen Doppelbanden an, welche alle nach Rot abschattiert sind; ferner im Teile *CD* die einfachen unscharfen Linien (Kanten.)

Nicht zu $CuCl_2$, sondern zu CuO (vielleicht zu Cu) gehören zwischen *A* und *B* die (meist nur mit der Lupe zu unterscheidenden) Banden 4005, 4279, 4327, welche in Linienserien aufgelöst sind, die sich durch die $CuCl_2$-Banden hindurchziehen. Ferner gehört dem CuO resp. Cu das kontinuierliche Band an zwischen *C* und *D*, worin plötzlich von 5170 ab eine den oben erwähnten ähnliche Serie auftaucht, deren Kopf jedoch nicht sichtbar ist. Abgesehen von einigen wenigen vereinzelten Linien gehört der Teil *BC* dem $CuCl_2$-Spektrum an.

Figur I ist mit dem Steinheilschen Spektrographen aufgenommen. Die Expositionsdauer ist eingetragen. Übergelagert ist eine Kohlenstoffbande bei 4736 und eine schöne Bande bei 4315, die gewöhnlich als eine Kohlewasserstoffbande bezeichnet wird. Ich habe sie wiederholt allein photographiert, um sie bei den Messungen eliminieren zn können. Doch fand ich sie merkwürdigerweise, so deutlich sie sich hier auch zeigten, bei Aufnahmen mit größerer Dispersion kein einziges Mal wieder.

Ein Blick auf Figur I zeigt deutlich den Unterschied der Aufnahme mit und ohne Chloroformdämpfe: der kontinuierliche Teil *CD* sieht in beiden Fällen ganz verschieden aus (Lupe!) und läßt darauf schließen, daß der kontinuierliche Hintergrund dem CuO (:Cu:), die ihn durchziehenden Linien resp. Bandenköpfe dem $CuCl_2$ gehören.

In dieser Annahme werde ich bestärkt durch die Aufnahmen am kleinen Gitter: Figur II *a* und *b* sind von gleicher Expositionsdauer ($1\,^1/_2$ Stunde), *a* mit Sauerstoff-Leuchtgasflamme, *b* mit Luft-

gebläseflamme. Erstere ist bekanntlich bedeutend heißer. Beide Male war die Flamme mit Chloroform gesättigt.

Deutlicher kann wohl kaum gezeigt werden, wie die Temperatur die chemischen Prozesse in der Flamme und somit die Spektra beeinflußt.

Bei *a* ist der Hintergrund zwischen *C* und *D* viel stärker; auch die erwähnten Banden von CuO in *AB* sind intensiver, die Cu-Linien 5105 und 5782 treten deutlich hervor: Je heißer die Flamme, desto größer die Zersetzung. Die dritte Aufnahme (*C*) ($^1/_2$ Stunde Expositionsdauer) füge ich hinzu, weil sie die stärksten und schärfsten Doppelbanden (α, β, γ, λ) schöner zeigt als die beiden übrigen.

Diese vier herrlichen Doppelbanden sind auf Figur III zu sehen, und zwar ist *a* eine Aufnahme am großen Gitter mit engem Spalt, *b* mit breitem Spalt. Bei *b* kommt der schöne regelmäßige Aufbau der Banden zur Geltung.

Diese beiden Aufnahmen gewähren einen ganz neuen Einblick in die Struktur dieses Spektrums.

Die Banden zeigen einen regelmäßigen Aufbau. *Sie bestehen selbst wieder aus Gruppen von Banden,* welche in jeder folgenden Hauptbande nach dem weniger brechbaren Teil hin immer näher aneinander rücken. Innerhalb dieser Bandengruppen zerfallen die einzelnen Banden wieder in feine Linien, wie Figur III *a* deutlich zeigt. Es scheinen mehrere Serien von Linien zu sein. Ich schätze sie bei den Banden 4353 und 4433 auf zwei, mit einem solchen Gangunterschied, daß sie nach ca. 10 Å sich regelmäßig überdecken, resp. nebeneinanderlagern, was man mit der Lupe sehr schön verfolgen kann.

Die Hauptbanden liegen so nebeneinander, daß man auf den ersten Blick zwei Serien erkennen kann. Es gehören offenbar 4279, 4353, 4433, 4515 zusammen, während 4259, 4333, 4412, 4493 zu den ersten wie Vorbanden sich gesellen, und allein für sich ein System auszumachen scheinen.

Von dieser Erscheinung ging ich später auch aus, und fand, wie man sehen wird, das dritte Gesetz von Deslandres bestätigt.

Zuletzt mache ich noch aufmerksam auf die Doppelkanten bei α und γ. Auch ist es interessant, zu beobachten, wie die Maximalintensität bei 4333 und 4353 bei der Kante ist, dagegen rechts und links davon bei α und δ und λ von ihr wegrückt. Dies erklärt auch die große Unschärfe der übrigen Banden bei kleinerer Dispersion.

2. Messungen.

Spektrum des $CuCl_2$	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
			4005,68	Beginn einer Doppelserie.
			4007,47	Die Intensitäten sind, wie oben bemerkt, sehr schwankend und hängen so sehr von der Helligkeit des $CuCl_2$-Spektrums ab, daß es nicht möglich ist, brauchbare Vergleichswerte anzugeben.
			4008,85	
			4010,73	
			4013,00	
			4015,64	
			4018,71	
			4020,87	
			4022,35	
			4024,53	
			4026,53	
			4029,32	
4030,—		Sehr schwach angedeutete	4030,23	
	1	Bande — ohne merkliche	4031,05	
4031,5		Kante.	4033,43	
			4035,89	
			4037,73	
			4040,44	
			4043,77	
			4047,52	
			4050,14	
			4053,35	
			4056,37	
			4058,34	
			4060,59	
4063,00	3	Doppelkante (?).		Eine Serie scheint zu verschwinden.
			4067,24	
			4070,48	
			4073,28	
			4078,12	
			4085,80	
			4095,11	*Die meisten Linien sind eben noch sichtbar.*
			4103,81	
			4106,25	
4114	1	Unscharfe Kante.	4113,35	
4122 ...	3	Maximale Helligkeit.	4120,45	
			4128,17	
			4136,16	
			4144,74	
4150	1	Schwach angedeutet.		
4160	2	Maximum der Bande.		
			4163,21	
4188,3	2			
4191,8	3			
4194	4			
4199	3			
4201	2			
4210	1/2	Vorgelagert, sehr unscharf.		
4217,16	2	Ziemlich scharf nach rot,		
4221	3	fällt nach violett langsam ab.		
4226	4			
4230	4			
4236	3			

Spektrum des $CuCl_2$	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
4240	2			
4259,12	4	Scharfe Doppelkante.		
4261,02	5			
4265	4			
4268	3	Die Bande fällt bis 4279 allmählich ab. — I. = 3,2.		
4278,1	1	Feine Linie vorgelagert.		
4279,70	5	Sehr scharfe Kante.	4279,70	
4281	6		4280,20	
4288	5		4281,23	
4292	4		4281,86	
			83,38	
			85,31	
			87,67	
			90,28	
			93,40	
			97,01	
			98,56	
			4300,94	
			02,73	
			05,25	
			07,10	
			12,44	
			17,04	
			22,69	
			4328,75	
4333,254	6 5 : .	Sehr scharfe Kante, Beginn einer Bande, die selbst bei der großen Dispersion unaufgelöst ist.	4335,29	
			4339,84	
			4341,96	
			49,14	
4353,892	6 5 4 : .	Scharfe *Doppel*kante. Von Anfang an Spuren von Auflösung in (anscheinend 2) Serien von unscharfen Linien.	4356,76	
			4357,09	(Gehört anscheinend nicht zu CuO) vielleicht eine Nebenkante zu 4353 (?).
			4364,68	
			4372,99	
			81,86	
			90,89	
			4400,42	
			4410,95	
4412,14	4	*Doppel*kante einer Bande, die sich in 4—5 Linienpaare auflöst in leichtem kontinuierlichen Schleier.		
ungef. Schätz.:				
(4414)	4		4420,37	
(4416)	3		4430,99	
(4419)	2	Kante sehr unbestimmt.		
4433,(57)	3	Löst sich bei 4455 in 2 Serien auf (wie 4353,892).		
(4437	4			
41	4			
44)	3		4441,86	
			4453,28	
			4464,91	

Spektrum des $CuCl_2$	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
			4477,19	
4493,63	4	Bande aus 7 unscharfen		
kontin. bis		Linien bestehend. Hellig-		
4515	4	keitsmax. ist bei der 4.		
4515	3	Unscharf. Viele eng bei-		
		sammenliegende Linien,	4523,20	
bis		zuerst 2 Triplets, dann 4		
		Paare leicht erkennbar.		
4555	1	Schwacher kont. Grund.		
4578,94		Unscharfe Kante, Bande		
		nimmt bis 4590 allm. ab.		
(4618)		Auf einer Platte unsichtbar.		
			4658,24	
4664,(05)		Unscharf.		
4691,2	1	Doppelkante, zieml. scharf.		
4757,6	2	Ziemlich scharfe Kante einer		
		Bande, die aus 4 nach		
(4760	2	violett ziemlich scharfen		
4765	2	Streifen (Banden) besteht		
4771)	2	(wie 4278 . . .).		
4789		Unscharfe Doppelkante.		
kontin. bis				
4820				
4846,79	4	Scharfe Kante (ähnlich wie		
(4851	2	4757, nur etwas enger).		
4854)	1			
4881,37	4	Scharfe Kante, ohne Auf-		
		lösung kont. bis 4910.	4946,64	
4950,13	2	Ziemlich scharfe Bande.		
4953	3	5 Linien sichtbar (ähnlich		
4958	2	4757, enger als 4846).		
(4961)	1			
4982,(87)	3	Unscharfe Kante. Maximale	4991,19	
kontin. bis	4	Helligkeit bei 4990.	4994,48	
5020	3			
	⋮			
5050	2	Sehr unscharf. Maximale		
	3	Helligkeit bei 5060, Spuren	5105,49	*I. = 4. Vereinzelte Cu-Linie.*
	2	von Auflösung im kon-		
	⋮	tinuierlichen Hintergrunde.		
5091	2	Sehr unscharf.		
			5129,68	
5150	1	Schwache unscharfe Kante,		
		nur auf 1 Platte deutlich.		
			5165,27	I. = 4. Nach rot scharf,
			5168,06	nach violett unscharf.
			5186,064	

Spektrum des $CuCl_2$	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien		Bemerkungen
			5196,68		
5202,6	1	Doppelkante, fällt sofort nach rot ab.			
			5206,74		
			5232,88		
			5246,13		
			5252,49		
5257,91 kontin. bis 5269	3	Ziemlich scharfe Doppelkante. Bande ohne Auflösung.	(5262,84)		Liegt in der Bande von $CuCl_2$.
bei			5286,68		
5262,8 am stärksten	4		5294,31		
			5297,95		
			5299,06		
			5300,99		
			5304,98		
5324,31	1	Doppelkante, allein sichtbar im kontinuierl. CuO(?)-Spektrum.	5337,853		
			5353,33		
			5356,30		
5371,45	4	Unscharfe Bande, tritt deutlich aus dem kontinuierl. Hintergrunde hervor.	5373,98		
5380	5	Maximum bei 5380.	5377,99		
			5388,39		
			5418,45		
5434,81	2	Scharfe Doppelkante. Bande verliert sich im kontinuierlichen Hintergrunde.			
5480,3	1/2	} Sehr schwache Doppelkante, die Bande verliert sich im kontinuierl. Teile.		I.	
			5503,0	3	Unscharfe, stark im Kontinuierlichen hervortretende Linie (Bandenkopf?), ähnlich wie 5371 ($CuCl_2$).
5590,4	1				
			5619,57	2	
			5623,92	1	
			5628,21	2	
5679,1	1/2	Äußerst schwach, im übrigen wie 5480.	5635,30	3	
			5782,87	5	Cu-Linie.
6041 vorgelagert		Die folgenden Wellenlängen nach Lecoq de Boisbaudran, mittels Spektrographen kontrolliert.			
6050					
6060		Maximale Belichtung.			
6143 vorgelagert					
6150	4	Ziemlich scharf.			
6168	4				
6267	4	Sehr scharf.			
6318	5	Maximale Belichtung.			
6618	3	Breite Linie (Bandenkopf?).			

Die Vergleichswerte der früher gemachten Arbeiten fügte ich den Tabellen nicht zu, weil sie nur für die wenigen scharfen Kanten und Linien übereinstimmen. Bemerkt sei noch, daß durchweg die Werte bei Lecoq de Boisbaudran etwas höher sind — er stellte meist auf die Maximalhelligkeit ein, die, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, bei den meisten Banden nicht an der Kante liegt.

Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, das CuO-Spektrum näher zu untersuchen.

Lanzrath, der das CuO-Spektrum untersuchte, mißt und berechnet je eine Doppelserie bei 4005, 4279, 4327 und eine einfache bei 4648. Die beiden letzten sind bei meinen Aufnahmen fast vollständig vom $CuCl_2$-Spektrum verdeckt.

Ich brachte die Messungen des CuO-Spektrums nur, damit sie als Vergleichsmaterial dienen können, und weil sie auf das Aussehen und die Messungen des von mir untersuchten Spektrums von Einfluß sind.

3. Gesetzmäßigkeiten.

Dagegen habe ich das $CuCl_2$-Spektrum näher untersucht und speziell auf das dritte Deslandressche Gesetz geprüft. Dasselbe besagt:[1]) daß die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums in eine Reihe von arithmetischen Serien aufgelöst werden können.[2])

Ich ging von den scharfen Kanten aus, die ich bei der großen Dispersion des großen Gitters genau bis auf 0,01 Å messen konnte, und fand, wie Derichsweiler, daß die Bandenköpfe sich in 2 Serien geordnet finden, die dem Deslandresschen Gesetze sehr gut entsprechen, Abweichungen kommen meist nur bei unscharfen Kanten vor, und es ist deshalb Grund vorhanden, anzunehmen, daß sie durch Messungsfehler hervorgerufen sind. Nur 4846,79 ist sehr scharf zu messen und weicht trotzdem von der berechneten Kante um 6 Å ab. Die Bandenköpfe ordnen sich folgendermaßen in 2 Serien.

1) Kayser, Handbuch d. Spektrosk. II, § 388.

2) H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. **104**. 972—976. 1886.

1. Serie der Bandenköpfe

Gemessen	Berechnet	Diff. A	Diff. B
(4031)?	4047		+16
		67	
4114	4114		±0
		70	
4188	4184		−4
		73	
4259	4257		−2
		76	
4333	4333		±0
		79	
4412	4412		±0
		82	
4494	4494		±0
		85	
4579	4579		±0
		88	
4664	4667		+3
		91	
4758	4758		±0
		94	
4847	4852		+5
		97	
4950	4949		−1
		100	
5050	5049		−1
		103	
5150	5152		+2
		106	
5258	5258		±0
		109	
5371	5367		−4
		112	
5480	5479		−1
		115	
5590	5594		+4

2. Serie der Bandenköpfe

Gemessen	Berechnet	Diff. A	Diff. B
4063 (?)	4082		
		62	
4150	4144		−6
		66	
4217	4210		−7
		70	
4280	4280		±0
		74	
4354	4354		±0
		78	
4433	4432		−1
		82	
4515	4514		−1
		86	
4618 (?)	4600		
		90	
4691	4690		−1
		94	
4789	4784		−5
		98	
4881	4882		+1
		102	
4982	4984		+2
		106	
5091	5090		−1
		110	
5203	5200		−3
		114	
5321	5314		−7
		118	
5435	5432		+3
		122	
?	5554		
		126	
5679	5680		+1

Wie man sieht, läßt sich das dritte Deslandressche Gesetz mit annähernder Genauigkeit anwenden. Es war mir bei der Unschärfe der meisten Banden nicht möglich, andere Beziehungen aufzufinden.

Nachtrag.

Es bleibt jetzt noch die Frage offen, weshalb wohl dies interessante Spektrum soviel umstritten wurde.

Um eine definitive Antwort geben zu können, müßte man alle die oben angeführten Versuche mit unseren heutigen Mitteln wiederholen.

Meiner Erfahrung gemäß ist dies Spektrum eines jener Verbindungsspektra, welche sich bei der geringsten Spur der Substanz

zeigen. Zudem überwiegt es an Lichtstärke, wie eingangs bemerkt, wohl alle anderen — mit wenigen Ausnahmen. Lecoq gibt wohl die Lösung am besten. Er sagt:[1]) „La grande sensibilité de cette réaction et l'abondance des instruments de cuivre dans les laboratoires nécessitent de grandes précautions dans la recherche de ce métal, afin de ne pas confondre le cuivre qui pourrait exister réellement dans la matière examinée avec celui qui proviendrait des ustensiles ou des poussières du laboratoire."

Derselben großen Empfindlichkeit der $CuCl_2$-Reaktion ist auch die merkwürdige Erscheinung des oben erwähnten Kochsalzspektrums in Kohlefeuer zuzuschreiben. Um auch hier jeden Zweifel definitiv zu heben, habe ich an drei verschiedenen Kohle- resp. Koksfeuern, unter anderem in der Zentralheizungsfeuerung des Bonner Physikal. Instituts, photographische Aufnahmen des benannten Spektrums gemacht. Meine Platten zeigen in der Tat das $CuCl_2$-Spektrum.

Meiner Ansicht nach ist die Lösung, die Salet (C. R. **110**, p. 282 [1890]) gegeben hat, die einzig richtige, daß überall, wo wir dies Spektrum finden, Spuren — wenn auch nur geringe — von $CuCl_2$ vorhanden sind.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Kayser, meinen ergebenen Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er mir jederzeit entgegenbrachte.

Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide.

Von A. P. H. Trivelli.

Über die Konstitution der Silbersubhaloide hat man zweierlei Auffassung:

1. Diejenige von J. M. Eder[1]) u. a., welche das Subhaloid als molekulare Verbindung ansieht, die durch die photochemische Zersetzung des Silberhaloids entsteht nach der Gleichung:[2])

$$n\,AgHal = Ag_n Hal_{(n-x)} + \frac{x}{2} Hal_2 .$$

---

1) Spectres lumineux, p. 159.

Diese Auffassung werde ich weiterhin im kurzen die Molekulartheorie nennen.

2. Diejenige von Lüppo-Cramer[3]) u. a., welche das Subhaloid als Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber und Silberhaloid ansieht, die durch die photochemische Zersetzung des Silberhaloids entsteht nach der Gleichung:

$$n\,AgHal = x\,Ag\cdot(n-x)AgHal + \frac{x}{2}Hal_2.$$

Diese Auffassung werde ich weiterhin im kurzen die Adsorptionstheorie nennen.

Nach den Carey Leaschen[4]) und Wienerschen[5]) Untersuchungen hat man es bei den Silbersubhaloiden mit Farbstoffen zu tun, welche ein anderes Absorptionsspektrum besitzen als das Silberhaloid und demgemäß eine andere Farbenempfindlichkeit zeigen. Die Adsorptionstheorie schreibt das Absorptionsspektrum des Silbersubhaloids dem kolloiden Silber zu; dafs das damit molekular verbundene Silberhaloid eine veränderte Farbenempfindlichkeit zeigt, erklärt Lüppo-Cramer[6]) durch die optische Sensibilisationswirkung des kolloiden Silbers, das seine absorbierte Lichtenergie auf das Silberhaloid überträgt und weist auf die Zsigmondyschen[7]) und Biltzschen[8]) Untersuchungen über das Färben anorganischer Substanzen durch die Metallkoloide hin, welches analog geschieht, wie durch gewisse organische Farbstoffe, z. B. durch die optischen Sensibilisatoren.

J. M. Eder[9]) hat bei seinen Untersuchungen über das latente Bild zeigen können, daß das Licht, unabhängig von der Wellenlänge, photochemisch dieselbe Substanz bildet, mit anderen Worten, daß optische Sensibilisatoren, wie Eosine, Äthylviolett u. a. m. das Silberhaloid im Lichte größerer Wellenlänge zwingen, dieselbe Substanz des latenten Bildes zu bilden, welche das Silberhaloid für sich im blauen, violetten und ultravioletten Teile des Spektrums gibt.

Überträgt man dieses Ergebnis auf die Adsorptionstheorie und nimmt man an, daß das kolloide Silber der Adsorptionsverbindung der Keim ist, dann wird eine weitere photochemische Zersetzung des Silberhaloids der Adsorptionsverbindung von neuem Keime liefern müssen. Man würde also eine fortgesetzte Vermehrung von Keimen bekommen, während das Solarisationsphänomen eben auf eine Verringerung bei fortgesetzter photochemischer Zersetzung hinweist. Da die Auffassung des kolloiden Silbers als optischer Sensibilisator wesentlich die Adsorptionstheorie voraussetzt, kann diese Theorie die gemachte Annahme nicht bestätigen. Nimmt man an,

daß das Silberhaloid, als Komponente der Adsorptionsverbindung, die Keimeigenschaft besitzt, dann muß dieser bei der Auflösung des Keimes in Natriumthiosulfat verschwinden, was experimentell nicht bestätigt wird. Bei der Solarisation beobachtet man sogar das Entgegengesetzte. (Aufhebung der Solarisation mittelst Natriumthiosulfat.)

Schließlich bleibt noch die Annahme, daß die ganze Adsorptionsverbindung als Keim zu betrachten ist, ohne daß eine ihrer Komponenten diese Eigenschaft besitzt. Dann muß man die Keimeigenschaft als abhängig von der Zusammensetzung der Adsorptionsverbindung betrachten, und es scheint mir auf diese Weise wirklich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, eine Erklärung der Solarisation zu geben. Aber sehr beschwerlich scheint es mir dann zugleich die Phänomene bei intermittierender Belichtung zu erklären; dabei beobachtet man bekanntlich, daß eine doppelte Belichtung eine Verringerung von Keimen gibt, während die kontinuierliche Belichtung, sogar wenn diese etwas länger dauert als die primäre allein, eine Vermehrung von Keimen liefert. Man könnte den Faktor dieses Phänomens, die partielle Regression durch das freigewordene Halogen, in Betracht ziehen, aber dann stößt man immer noch auf die Schwierigkeit, daß zwei Adsorptionsverbindungen mit quantitativ derselben Zusammensetzung einen Unterschied in der Keimeigenschaft zeigen. Ohne neue Annahmen scheint mir die weitere Lösung schwer zu sein. Zur Erklärung des Verlustes der Keimeigenschaft durch die photochemische Zersetzung des latenten Bildes gebe ich darum der Molekulartheorie den Vorzug und betrachte das α- und β-Silbersubhaloid als gesonderte molekulare Verbindungen.

Nimmt man an, daß nur ein einziges Silbersubhaloid besteht und versucht man davon die chemische Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen, dann kommt man bei verschiedenen Präparaten immer zu verschiedenen Resultaten. M. Carey Lea,[10]) E. Baur,[11]) Güntz[12]) und L. Günther[13]) betrachten darum diese Silbersubhaloide mit variablem Halogengehalt als Mischungen, resp. feste Lösungen zwischen Silbersubhaloid mit der Formel Ag_2Hal und Silberhaloid.

Es ist dann aber unerklärlich, wie diese Mischungen eines Farbstoffes mit einer farblosen Substanz, resp. eine feste Lösung, solche verschiedene Farben haben können, wie sie die Poitevinschen Photochromien z. B. zeigen. Die Wienerschen[14]) Untersuchungen über die Bildung der Farben, das heißt der Farb-

stoffe, zeigt, daß man die Existenz mehrerer Silbersubhaloide annehmen muß. Den hohen und variablen Halogengehalt kann man dann der Anwesenheit eines Übermaßes an Silberhaloid zuschreiben, und das gleichzeitige Vorkommen vieler Silbersubhaloide bei der Endreaktion ist ebensowenig ausgeschlossen, wobei auf chemischem Wege eine Trennung dieser Verbindungen noch nicht möglich ist.

Aber selbst dann, wenn man ein Silbersubhaloid von z. B. violetter Farbe in der Hand hat, dann bleibt noch die Unsicherheit, ob man es hier mit einem einzigen Subhaloid zu tun hat oder mit einer Mischung eines blauen und eines roten Silbersubhaloids, wobei diese Substanzen in ihrem chemischen Verhalten gegenseitig solche große Übereinstimmung zeigen.

Man kann sich die photochemische Bildung des Silbersubhaloids erklären durch die Zersetzung eines Moleküls Silberhaloid von der Zusammensetzung AgHal, wobei das freigewordene Silber sich mit anderen Silberhaloidmolekülen zu dem Silbersubhaloid verbindet. Diese Vorstellung scheint ihre Bestätigung in der von M. Carey Lea[15]) und L. Günther[16]) beobachteten Reaktion zu finden, daß fein verteiltes Silber in wässeriger Suspension imstande ist, sich direkt mit dem Silberhaloid zu Silbersubhaloid zu verbinden. Nach der Adsorptionstheorie muß man annehmen, daß das Silberhaloid dann die Fähigkeit besitzt, das gewöhnliche Silber ohne chemische Reaktionen erst in kolloides Silber umzusetzen, was sehr unwahrscheinlich ist. Aufklärung hierüber gibt folgendes.

Bei der photochemischen Zersetzung des Jodsilbers einer Daguerreotypplatte nimmt man eine höhere Lichtempfindlichkeit wahr, als bei einer Bromsilber- oder Chlorsilber-Daguerreotypeplatte. Dagegen geben Bromjod (J. F. Goddard), Bromchlor (F. Kratochwilla) oder Chlorjod (Claudet) eine noch lichtempfindlichere Platte als eine Jodsilber-Daguerreotypeplatte.[17]) Bedenkt man, daß die Silberhaloide bei der Daguerreotypie nicht in einem Bindemittel liegen, so daß also die Diffusionsbedingungen für das freigewordene Halogen viel günstiger sind wie bei Kollodion- und Gelatine-Emulsionen, wodurch die partiell regressiven Reaktionen bedeutend verringert werden, dann ist es verständlich, daß bei der hohen Lichtempfindlichkeit des Silbersubjodids durch die Belichtung auch eine große Keimvernichtung stattfindet. Die Rolle, welche das Bindemittel in dieser Hinsicht dadurch spielt, daß es die Diffusion des photochemisch freigewordenen Halogens erschwert, scheint eine Lichtempfindlichkeitsvermehrung zu sein, ist aber in Wirklichkeit

eine Verhinderung der Keimvernichtung, wodurch kürzere Belichtungen möglich sind. Mehr oder weniger starke Aufhebung dieser Rolle des Bindemittels bekommt man also, wenn ein chemischer Sensibilisator in die Emulsion gebracht wird, welche nicht oxydierend auf das β-Sibersubhaloid einwirkt. Die geringe Lichtempfindlichkeit der Daguerreotyp-Platte ist also nur eine scheinbare, dadurch daß die photochemische Zersetzung weiter fortgeschritten ist als es die Zunahme der Entwicklungsfähigkeit angibt. Experimentell konstatiert man auch, daß durch die Quecksilberdämpfe erst ein gutes Bild entwickelt wird, wenn nach der Belichtung ein sehr schwaches Bild sichtbar ist. Nicht dieses Bild wird also entwickelt, sondern das damit zusammenfallende latente Bild.[18]) Dasselbe hat man bei der Entwicklung von Emulsion-Chlorsilberpapieren, wenn diese noch wenig freies Silbernitrat enthalten; ohne diesen chemischen Sensibilisator hat man viel kürzer zu belichten, um ein gutes Bild entwickeln zu können. Die Keimbildung nimmt bei fortgesetzter Belichtung dann erst zu, wenn die Regression sich steigert, also wenn mehr Halogen photochemisch frei wird, als durch Diffussion oder Absorption verloren geht. Hierbei lasse ich außer Betracht, ob diese Regression verursacht wird durch das freigewordene Jod oder durch den zunehmenden Gehalt an dem Silbertrijodid von F. W. Schmidt,[19]) wie J. M. Eder[20]) und B. Homolka[21]) annehmen. Experimentelle Bestätigung der auftretenden Regression in der Daguerreotypeplatte findet man in der schnellen Vernichtung des latenten Bildes, wenn man die Platte nach der Belichtung im Dunkeln aufbewahrt, wie Drapet[22]) schon beobachtete.

Bei der Belichtung einer Bromsilber-Daguerreotypeplatte tritt eine stärkere Diffusion des freigewordenen Broms auf; dabei beobachtet man auch die Regression im Dunklen nicht so stark. Die geringere Lichtempfindlichkeit des α-Silbersubbromids im Vergleich zu dem entsprechenden Jodsalz müßte eine weniger schnelle Vernichtung des Keimes durch die Belichtung zur Folge haben, das heißt eine schnellere Zunahme des Entwicklungsvermögens. Die Platte verhält sich aber bei kürzerer Belichtung, wenn also sowohl bei der Jod- als bei der Bromsilber-Daguerreotypeplatte die regressiven Reaktionen verringert sind, gleichfalls weniger lichtempfindlich als die Jodsilber-Daguerreotypeplatte. Der Unterschied in Lichtempfindlichkeit kann also nicht scheinbar sein, d. h. das Jodsilber liefert bei gleicher Belichtung wesentlich mehr Keime, als das Bromsilber.

In der Versammlung der Royal Society vom 10. Juni 1841 wurde schon von Claudet auf die große Bedeutung hingewiesen, welche die genaue Zusammensetzung der Vorschrift zur Bereitung der Bromjodsilber-Daguerreotypeplatte hat, um eine schnellere Zunahme der Entwicklungsfähigkeit zu erhalten, worauf es sehr ankam. Man kann also annehmen, daß es sich hierbei um die Bildung eines bestimmten Silberhaloids von abweichender Zusammensetzung handelte, denn weder das Jod- noch das Bromsilber geben für sich eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit.

R. Luther[23]) stellte durch elektrische Messungen fest, daß bei der Synthese des Silberhaloids als Zwischenprodukt ein Silbersubhaloid entsteht. Theoretisch würde man also den günstigsten Fall haben, wenn das Bromieren der Silberplatte dann beendigt würde, wenn sich die Substanz des latenten Bildes, das α-Silbersubbromid mit der Formel Ag_nBr_{n-a} gebildet hätte. Das darauf folgende Jodieren gibt dann ein Silberhaloid nach der Gleichung:

$$Ag_nBr_{n-a} + \frac{a}{2} J_2 = Ag_nBr_{n-a}J_a .$$

Diese Verbindung zeigt dann eine Lichtempfindlichkeit, welche übereinstimmt mit derjenigen des Jodsilbers, sie vermag also bei ungefähr gleicher Lichtabsorption a Jodatome per Molekül abzugeben. Das Übrigbleibende bildet dann den Keim mit einer geringeren Lichtempfindlichkeit als das α-Silbersubjodid. Bei der Belichtung wird also die Platte eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit geben und demzufolge scheinbar lichtempfindlicher sein als die Jodsilber-Daguerreotypeplatte.

Nach dieser theoretischen Auseinandersetzung würde man denken, daß eine Chlorjod-Daguerreotypeplatte, welche wirklich eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit zeigt, als eine Jodsilber-Daguerreotypeplatte, dieses ebenso zeigen wird im Vergleich zu einer Bromjodsilber-Daguerreotypeplatte, weil das α-Silbersubchlorid eine noch geringere Lichtempfindlichkeit besitzt als das α-Silbersubbromid. Dieses ist aber nicht der Fall. Die Ursache dieses Phänomens ist möglicherweise dem Umstand zuzuschreiben, daß wirklich das Chlor-Jodsilber weniger lichtempfindlich ist als das Bromjodsilber, daß also das „letzte" Jodatom mit größerer Affinität in dem Molekül gebunden ist. Bedenkt man nun, daß beim Bromieren der Silberplatte praktisch genommen nur eine partielle Keimbildung zu erwarten ist, dann ist es auch begreiflich, daß ein beim Jodieren eventuell gebildetes α-Silbersubbromjodid auch andere

Affinitätsverhältnisse in dem Molekül geben kann, wodurch ebenfalls geringere Lichtempfindlichkeit des Keimes auftreten könnte. So kann eine vor dem Bromieren der Silberplatte stattfindende Behandlung mit Joddampf ein Subhaloid von der Formel $Ag_n J_b Br_{n-(a+b)}$ geben, was schließlich mit dem Jod $Ag_n J_b Br_{n-(a+b)} J_b$ bildet, mit andern Worten der Unterschied in Eigenschaften der Silber-Doppelhaloide ist auf Unterschiede in der Konstitution der Moleküle zurückzuführen.

Nimmt man nun statt eines andern dasselbe Halogen bei der Synthese, dann kann man von einem analogen Gesichtspunkt aus sagen, daß die Reaktion stattfindet nach der Gleichung:

$$Ag_n Hal_{n-a} + \frac{a}{2} Hal = Ag_n Hal_n .$$

In der Chemie betrachtete man bis jetzt in der Regel AgHal als die allgemeine Formel des Silberhaloids. Diese Formel ist aber hypothetisch solange das Molekulargewicht nicht bekannt ist.

Setzt man nun voraus, daß bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide jedesmal per Molekül ein Atom Halogen entweicht, dann hat man hintereinander:

$$2\,Ag_n Hal_n \longrightarrow 2\,Ag_n Hal_{n-1} + Hal_2 \longrightarrow 2\,Ag_n Hal_{n-2} + 2\,Hal_2 \longrightarrow$$
$$\ldots\ldots \longrightarrow 2\,Ag_n Hal + (n-1) Hal_2 \longrightarrow 2\,n Ag + n Hal_2 .$$

Die Formel des Silberhaloids, welche eine Polymerie ausdrückt, erklärt auch die von H. W. Vogel[24]) entdeckte Isomerie bei dem Bromsilber. Je nachdem das Bromsilber präzipitiert wird aus einer wässerigen oder einer alkoholischen Lösung treten verschiedene Eigenschaften auf. Er gab diesen Substanzen die Namen blaues und violettempfindliches Bromsilber. Nimmt man die Formel des ersten als $Ag_n Br_n$ an, dann kann man diejenige der andern Verbindung als $Ag_m Br_m$ betrachten.

Soll die Molekulartheorie der Silberhaloide der Adsorptionstheorie überlegen sein, dann müssen notwendig alle weiteren Erscheinungen, welche man mit der Adsorptionstheorie bis jetzt erklärte, auch von der Molekulartheorie erklärt werden können. Ich will mich vorläufig auf die Erscheinungen beschränken, welche man bis jetzt in der Molekulartheorie nicht unterzubringen vermochte und diese darum nicht nur durch die Adsorptionstheorie erklärte, sondern letztere auch darauf basierte.

Die Annahme, daß die Substanz des latenten Bildes ein Subhaloid ist, war auf seinen Widerstand gegen die Salpetersäurereaktion gegründet. Man ist darüber einig, daß das photochemische Zer-

setzungsprodukt des Bromsilbers nicht ganz in Salpetersäure löslich ist. Lüppo-Cramer[25]) konstatierte mehrmals die außergewöhnlich starke Widerstandsfähigkeit (sogar beim Kochen) des photochemischen Zersetzungsproduktes des Bromsilbers gegen konzentrierte Salpetersäure. Dagegen fanden M. Carey Lea[26]) und E. Baur,[27]) daß das Silber-Photohaloid große Mengen Silber abgab. Diese Frage wurde von Lüppo-Cramer gelöst, indem er zeigte, daß die Salpetersäurereaktion auf das Silberbromid ganz abhängig war von der Korngröße des ursprünglichen Bromsilbers. Sehr feinkörnige Bromsilberemulsionen, welche von einem chemischen Sensibilisator ($NaNO_2$ und $AgNO_3$) imprägniert, tagelang dem Tageslicht ausgesetzt waren, wurden von Salpetersäure, Chromsäure und Ammoniumpersulfat vollkommen ausgebleicht. Die gewöhnlichen hochempfindlichen Trocken-Platten, welche das Bromsilber in größeren Körnern enthalten, zeigen dagegen gegen Oxydation großen Widerstand. Früher habe ich schon darauf hingewiesen, daß die photochemische Zersetzung der Bromsilberkörner wegen der regressiven Reaktionen erst an der Oberfläche stattfindet und darauf sich nach dem Innern zu fortsetzt, was von der Diffusion des freigewordenen Broms abhängig ist.[28]) Dieselbe Schwärzung ist also bei grobkörnigem Silberhaloid schwerer zu erreichen als bei feinkörnigem. Die bei den ersteren nötige längere Exposition hat dadurch zur Folge, daß der photochemische Zersetzungsprozefs an der Oberfläche in ein weiteres Zersetzungsstadium kommt, das will nicht heißen, daß die Schwärzung stärker wird, sondern daß man an der Kornoberfläche Silbersubhaloide mit hohem Silbergehalt vorfinden wird, möglicherweise sogar freies Silber, während an der Oberfläche des feinkörnigen Silberbromids noch Subhaloide geringen Silbergehaltes anwesend sind.

Die Oxydation des photochemischen Zersetzungsproduktes findet oberflächlich statt, da das Silberhaloid unlöslich ist in Salpetersäure, Chromsäure, Ammoniumpersulfat usw.; in den Körnern ist es von Silberhaloid umhüllt und also gegen die Oxydation geschützt. Das feinkörnige Bromsilber mit seiner bei gleicher Menge viel größeren Oberfläche muß also eine viel größere Menge Silber abgeben können.

Daß ein Rest der Schwärzung übrig bleibe, welcher gegen die Salpetersäurereaktion beständig und darum ein Subhaloid sein soll, scheint mir eine ganz unbewiesene Schlußfolgerung. Ich habe schon die Aufhebung der Solarisation ganz erklären können durch die Oxydation der Silbersubhaloide, welche nach der Reihe: Silbersubchloride, -subbromide, -subjodide dafür in immer größerem Maße

empfänglich sind. Diese (scheinbare) Beständigkeit des Subhaloids, welche von der Korngröße des Silberhaloids abhängig schien, gab Lüppo-Cramer[29]) eine bedeutende Stütze für seine Adsorptionstheorie.

Da man es bei den Silbersubhaloiden mit in einem Molekül gebundenen Silberatomen zu tun hat, ist zu erwarten, daß die Reaktion der Oxydation nicht so schnell verläuft, als wenn das Silber in freiem Zustande vorläge, also rechtfertigt diese Erscheinung noch nicht die Annahme der Adsorptionstheorie, wie es H. Weiss[30]) tut.

Auf die Übereinstimmung des Oxydationsprozesses bei den sichtbaren photochemischen Zersetzungsprodukten des Silberhaloids bei verschiedener Korngröße mit dem latenten Bilde wies Lüppo-Cramer[31]) hin. Auch hierbei findet man, daß die feinkörnige Emulsion ein latentes Bild gibt, welches durch Chromsäure vollkommen vernichtet werden kann, während dieses nicht stattfindet bei den gereiften Platten mit gröberen Körnern. Hierbei tritt ein Widerstand auf aus den von mir früher gegebenen Erklärungen. Ich wies schon früher darauf hin, daß das latente Bild sich immer an der Oberfläche der Körner befindet. Eine Oxydation würde dieses also notwendig vernichten müssen; daß dies nicht ganz geschieht, liegt, wie ich später zeigen werde, nicht in der Korngröße, wovon bei den sichtbaren Zersetzungsprodukten die Rede war, sondern in dem Reifungszustande.

Löst man das Bild einer belichteten, entwickelten und fixierten Bromsilbergelatineplatte, nachdem das Bindemittel gegerbt ist, in Salpetersäure, Chromsäure oder Ammoniumpersulfat auf, dann bleibt schließlich ein brauner Rest, welcher neben Silber noch Silberbromid enthält. Hat man neben dem Oxydationsmittel zugleich noch ein Silberchlorid lösendes Mittel, wie Rhodanammonium, dann löst sich das ganze Bild auf ohne einen Rest zu hinterlassen. Auf diesen Wahrnehmungen begründete Lüppo-Cramer[32]) seine Adsorptionstheorie.

Man könnte sich denken, daß der übrigbleibende Rest von Bromsilber nichts anderes ist als das ursprüngliche Korn, welches während der Entwicklung von den Reduktionsprodukten umhüllt wird und darum gegen die Einwirkung der Natriumthiosulfatlösung (Fixierbad) geschützt ist. Daß dies bei einem einzigen Korn möglich sein kann, ist nicht ausgeschlossen, aber in der Regel kann dies nicht die Ursache des Restes sein, da dieser eine andere Farbe zeigt, als das ursprüngliche Bromsilberkorn. Die Ursache muß also

in der chemischen Zusammensetzung der Reduktionsprodukte der Entwicklung gesucht werden. Bei feinkörnigen Chlor- und Bromsilbergelatineplatten kann man soger gefärbte Reduktionsprodukte bekommen, welche nicht aus Kolloidalsilber bestehen, da eine Natriumthiosulfatlösung darauf einwirkt, was z. B. bei der Substanz des dichroitischen Schleiers nicht geschieht, welcher aus Kolloidalsilber besteht. Enthielten diese Entwicklungskörner, welche nicht mit den ursprünglichen Bromsilberkörnern zusammenfallen, nur Silber, dann würde nach einer Ammoniumpersulfateinwirkung das Bild noch mit Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) verstärkt werden können, wie das bei den Bildern der Kollodionplatten und primär fixierten Platten mit sekundärer Entwicklung der Fall ist. Den Halogengehalt des entwickelten Bildes kann man also einem Silbersubhaloid zuschreiben und die Farben der soeben genannten entwickelten Bilder werden also durch dieses verursacht.

Die Körner des entwickelten Bildes enthalten also neben Silber das Silbersubhaloid. Durch Natriumthiosulfat wird letzteres zersetzt in Silber und Silberhaloid, welches in Thiosulfat umgesetzt als komplexes Salz in Lösung geht. Diese Zersetzung geschieht oberflächlich, da das ausgeschiedene Silber das im Innern des Kornes findliche Subhaloid gegen weitere chemische Einwirkung schützt. Eine danach stattfindende Oxydation wird die Auflösung des Silbers zur Folge haben, wodurch das darunter liegende Silbersubhaloid frei wird, das bei Oxydation Silberhaloid bildet, welches das tiefer liegende Subhaloid und Silber gegen weitere Oxydation schützt. Diese schützende Wirkung des Silberhaloids erklärt auch, warum man ein mit Ammoniumpersulfat abgeschwächtes Bild nicht mehr mit Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) verstärken kann. Wenn man nun wieder Natriumthiosulfat zu dem Korne bringt, tritt erstgenannte Reaktion von neuem auf usw. Bei dem verhältnismäßig großen Korne der Gelatineemulsion ist bei den aufeinander folgenden Einwirkungen von Oxydation und Thiosulfat der Prozeß wider Erwarten schon sehr rasch beendigt. In Wirklichkeit aber ist das Korn der entwickelten Platte keine kompakte Masse, sondern besitzt eine Struktur in der Gelatine, wie aus den V. Bellachschen[33]) Untersuchungen des Kornes vor und nach dem Trocknen der Platte hervorgeht. Diese Körner besitzen also eine viel größere Oberfläche als aus ihrer Größe abzuleiten ist.

Lüppo-Cramer[34]) erwähnt noch, daß das Oxydieren des Bildes vor der Thiosulfatreaktion noch ein schwaches Bild gibt, während

bei umgekehrter Anordnung dieser Reaktionen in Thiosulfat der Rest ganz vernichtet wird. Eine Erklärung mittels seiner Adsorptionstheorie erachtet er ohne weitere Untersuchungen noch nicht für möglich. Diese Wahrnehmung liegt aber vollkommen in der Linie der gegebenen Erklärung mittels der Molekulartheorie. Wo jede Reaktion gesondert infolge der schützenden Wirkung eines der Reaktionsprodukte nur bis zu einer bestimmten Tiefe weiter gehen kann, ist es klar, daß die aufeinander folgende Einwirkung von Thiosulfat-Oxydation-Thiosulfat tiefer durchdringen muß als die aufeinander folgende Einwirkung von Oxydation-Thiosulfat. Daß im ersten Falle für die Oxydation mehr freies Silber vorhanden ist, wodurch eine geringere Menge schützendes Reaktionsprodukt ausgeschieden wird, ist leicht ersichtlich, da das Thiosulfat das Oberflächensubhaloid des Entwicklungskornes zersetzt.

Daß die sichtbaren photochemischen Zersetzungsprodukte des Bromsilbers in grobkörnigen Platten von heißer Salzsäure ganz vernichtet werden und nicht von konzentrierter Salpetersäure, gilt nur für den Fall, daß die photochemische Zersetzung noch nicht zu weit vorgerückt ist. Auch dies ist außer mit der Adsorptionstheorie auch mittels der Molekulartheorie zu erklären, wenn man bedenkt, daß das Bromsilber in heißer Salzsäure eine größere Löslichkeit besitzt als in konzentrierter Salpetersäure, wodurch die Salzsäurereaktion bis zur größeren Tiefe in dem Korne stattfinden kann.

Das Bedenken gegen die Auffassung der Silbersubhaloide als Molekularverbindungen liegt vor allem in der Tatsache, daß man bei der Bereitung von Silbersubhaloid bis jetzt stets ein Produkt mit Silberhaloid oder mit freiem Silber bekommen hat, neben welchem das Subhaloid mit variierender Zusammensetzung vorhanden war. Meiner Ansicht nach beweist dies nichts anderes, als daß das Silberhaloid und das Silbersubhaloid miteinander und die Silbersubhaloide untereinander nicht oder in bis jetzt noch nicht nachweisbarer Weise reagieren. Der äußerst geringe Silbergehalt eines Subhaloids von intensiver Farbe beweist am ehesten die Bildung fester Lösungen zwischen dem Silberhaloid und dem Silbersubhaloid.

Als ein Bedenken gegen die Adsorptionstheorie erachte ich ferner die Tatsache, daß bei der Herauslösung des Silberhaloids aus der Adsorptionsverbindung das Silber eine Zustandsänderung erleidet, d. h. bei einem roten Silbersubhaloid geht das rote Kolloidalsilber mit Thiosulfat in braunes Silber über, während das Thiosulfat

z. B. dem roten Kolloidalsilber des dichroitischen Schleiers gegenüber indifferent ist.

Die Molekulartheorie schließt jedoch die Existenzmöglichkeit von Adsorptionsverbindungen eines kolloiden Metalles mit dem Silberhaloid noch nicht aus. Lüppo-Cramer[35]) hat z. B. wirklich die Hydrosole des Chlor- und Bromsilbers mit kolloidem Golde färben können. Die Hydrosole, mittels heißer Schwefelsäure niedergeschlagen und gewaschen, besaßen eine Farbe, welche von verdünntem Königswasser nicht ganz vernichtet wurde. Daß all dieses kolloide Silber an der Oberfläche der Teilchen liegen würde, ist unwahrscheinlich, da bei der Präzipitation eine Kornvergrößerung nicht ausgeschlossen ist, wodurch das kolloide Gold der Adsorptionsverbindung partiell eingeschlossen wird und so gegen die Einwirkung des verdünnten Königswassers geschützt ist.

Daß auch eine Adsorptionsverbindung mit dem Kolloidalsilber möglich ist, kann ebensowenig ausgeschlossen sein, obgleich sie wenig wahrscheinlich ist, da das Hydrosol dem Silberhaloid gegenüber eine zu große Reaktionsfähigkeit besitzt. Als ein Beweis der Existenzmöglichkeit dieser Adsorptionsverbindungen gibt Lüppo-Cramer[36]) eine Reaktion an, welche darin besteht, daß das Silberhaloid mit einem geringen Übermaße an Silbernitrat durch Ferrozitrat in Photohaloid umgesetzt wird. Hierbei würde das Silberhaloid nicht reduziert werden, sondern das lösliche Silbersalz. Dieses gibt kolloides Silber, welches mit dem Silberhaloid eine Adsorptionsverbindung geben würde. Letzteres erachte ich aber als noch nicht genügend erwiesen.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß nicht nur die Erscheinungen und Reaktionen, worauf sich die Adsorptionstheorie stützt, ebensogut durch die Molekulartheorie zu erklären sind, sondern daß diese den Vorzug hat, einige Erscheinungen in einen besseren Zusammenhang bringen zu können.

Nachtrag.

Die Ammoniumpersulfat-Abschwächungsvorgänge.

Der Ammoniumpersulfat-Abschwächer wurde zum erstenmal von Lumière und Seyewetz[37]) beschrieben und kennzeichnet sich besonders dadurch, daß die dichteren Teile des entwickelten

Bildes verhältnismäßig stärker abgeschwächt werden als die dünneren. Ernesto Baum[38]) konnte durch Parallelversuche zeigen, daß dies nur gilt, wenn ein frisches Fixierbad gebraucht wird. Bei alten, braun gefärbten Fixierbädern tritt keine Änderung in den Dichtigkeitsverhältnissen auf. Die Ursache der verhältnismäßig stärkeren Abschwächung der dichteren Teile muß man also in der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf das entwickelte Bild suchen und *nicht* in der Wirkung des Ammoniumpersulfats selbst oder in einem bei der Entwicklung entstandenen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des entwickelten Bildes an dichteren und dünneren Stellen. Lüppo-Cramer[39]) gibt eine Erklärung dieser Abschwächungserscheinung, welche als eine vollkommene Konsequenz seiner Adsorptionstheorie aufzufassen ist. Aber auch hier gibt die Molekulartheorie eine einfachere Vorstellung.

Die dichteren Teile des entwickelten Bildes enthalten mehr Silber und Silbersubhaloid und weniger Silberbromid als die dünneren. Eine frische Natriumsulfatlösung wird also in den dünneren Partien schneller in bezug auf Silberthiosulfat gesättigt sein als an den dichteren Stellen. Öfters kann man an der Glasseite einer fixierenden Platte beobachten, daß die am stärksten entwickelten Teile am schnellsten fixiert werden. Wenn also das Ammoniumpersulfat auf die dichtesten Teile verhältnismäßig stärker einwirkt, als auf die dünnsten, dann kann dies dadurch geschehen, daß an der Oberfläche des entwickelten Kornes mehr freies Silber vorhanden ist, was vollkommen verständlich ist, wenn man bedenkt, daß die größere Menge Natriumthiosulfat an der Stelle eine größere Zersetzung des Silbersubhaloids hervorrufen kann.

Hat man also ein altes Fixierbad mit wenigem freiem Natriumthiosulfat, bzw. $Ag_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3$, das sich dem Silbersubhaloid gegenüber ungefähr ebenso wie das Natriumthiosulfat verhält, dann werden die dichteren Teile verhältnismäßig weniger stark an der Oberfläche des entwickelten Kornes zersetzt werden können und der Ammoniumpersulfatabschwächer wirkt auf alle Teile des Bildes gleichförmiger.

Noch eine zweite Ursache kann ihren Einfluß ausüben. Bei den dünneren Teilen des Bildes wird in der Gelatine mehr Natriumthiosulfat von der Zusammensetzung $Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3$ entstehen, was schwerer durch Waschen zu entfernen ist, als das $Ag_2S_2O_3 . 2\,Na_2S_2O_3$ und das $Na_2S_2O_3$. Dadurch wird die Wirkung des Ammonium-

persulfats auf die dünneren Teile stärker aufgehoben als auf die dichteren Teile des entwickelten Bildes.

Anmerkungen.

1) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien. Mathem.-Naturw. Klasse. **CXIV. IIa.** Juli 1905. — Diese Zeitschr. 1905. **III.** 329. — J. M. Eder, Photochemie. 1906. 277; Phot. Korresp. **1905.** 425 u. 476; **1906.** 81, 134, 181 u. 231; **1907.** 79.

2) J. M. Eder, Photochemie **1906.** 217.

3) Phot. Korresp. **1906, 1907** u. **1908.** — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 193.

4) Americ. Journal of Science **1887.** 33, 349; Phot. Korresp. **1887.** 287, 344 u. 371. — Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide 1908.

5) W. A. **1895.** — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 55.

6) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 201.

7) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide 1905.

8) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem. physik. Klasse 1904. **I.** und 1905. **I;** Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1904.** 272 und **1905.** 521 und 522.

9) Siehe Anm. 1.

10) Siehe Anm. 4.

11) Zeitschr. f. phys. Chemie **45.** 618.

12) Compt. rend. **1891.** 72, 113; Zeitschr. für phys. Chemie **1892.** 515. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1893.** 370.

13) Abhandl. d. Naturh. Ges. Nürnberg **1904.** 15, 26.

14) Siehe Anm. 5.

15) Siehe Anm. 4.

16) Siehe Anm. 13.

17) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1898. **II.** 116.

18) Daguerre ist also wirklich der Entdecker der Entwickelbarkeit des unsichtbaren, latenten Bildes. Siehe J. M. Eder, Geschichte der Photographie 1905. 207.

19) Zeitschr. f. analyt. Chemie **9.** 418.

20) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905.** 88.

21) Phot. Korresp. **1907.** 117.

22) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1898. **II.** 85.

23) Archiv f. wiss. Phot. **I.** 272.

24) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. 1890. **I.** 162.

25) Phot. Korresp. **1901.** 351; **1903.** 97. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme. **1907.** 63.

26) Phot. Korresp. **1887.** 291.

27) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1904.** 617.

28) Diese Zeitschrift 1908. **VI.** 284.

29) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 70.

30) Phot. Rundschau **1908.** 125.

31) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 73.
32) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 81.
33) Siehe diese Zeitschr. 1905. **III.** 355.
34) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 94.
35) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 216.
36) Phot. Korresp. **1908.** 231.
37) Mitteilung am III. Internationalen Kongreß für angew. Chemie in Wien. Phot. Korresp. **1898.** 466. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899.** 533. — J. M. Eder, Handbuch d. Phot. 1903, **III.** 558.
38) Phot. Kunst **1908.** 402.
39) Phot. Korresp. **1908.** 159.

(Eingegangen am 24. Juni 1908.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Lüppo-Cramer. Photographische Probleme. 220 S. mit 25 Mikrophotogrammen. W. Knapp, Halle a. S. 1907. (Heft 58 der Encyklopädie der Photographie.)

Der Verf. gibt in dem vorliegenden Band eine Zusammenstellung der wichtigsten seiner in den Jahren 1902—1907 ausgeführten Arbeiten, welche sich an das 40. Heft der gleichen Sammlung anschließt. Alle Interessenten werden dem Autor dankbar sein, daß er sein reiches Versuchsmaterial, das in Gestalt kleiner Teilveröffentlichungen in der Photographischen Korrespondenz u. a. erscheinen mußte, in zusammenhängender und gekürzter Form darbietet. Die einzelnen Kapitel behandeln den Reifungsvorgang, das latente Bild, die Schwärzungsprodukte des Halogensilbers, die Photohaloide Carey Leas, die Solarisation, die verschiedenen Arten des Schleiers usw. Das Material ist ein ganz außerordentlich reichhaltiges und läßt erkennen, daß es kein komplizierteres physikochemisches System gibt, als die photographische Platte. Mit Recht weißt der Verf. darauf hin, daß ein inniges Hand in Hand-Gehen der Photographie und der Kolloidchemie unerläßlich ist, will man die Rätsel der Halogensilberemulsionen lösen. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

hierbei benutzt wurde, bestand aus einem Schirm mit undurchlässigen Linien; der undurchsichtige Raum war immer doppelt so breit wie der durchsichtige, und auf 1 *inch* kamen 100 Linien.[19]). Der Schirm war in zwei Teile geschnitten, und die eine Hälfte war rechtwinklig zur andern gedreht. Diese Anordnung wurde unmittelbar vor die Platte gestellt und konnte mittels einer Schraube um jede beliebige Strecke in Richtung der Linien auf der einen Hälfte bewegt werden. Infolge dieser Bewegung gab ein Liniensystem ein Drittel der Fläche zur Zeit frei, während das andere System dieselben Streifen kontinuierlich exponierte. In der einen Hälfte würden also die drei Farben übereinander gelagert erhalten werden, in der anderen Hälfte nebeneinander, und in diesem Falle würde die Mischung für das Auge merkbar werden.

Bei der Ausführung dieses Versuches mußte ich sehr sorgfältig bemüht sein, den Einfluß einer Überexposition zu vermeiden. Wie wir gesehen haben, verursacht eine über einen gewissen Punkt hinaus fortgesetzte Exposition keinen Helligkeitszuwachs. Wenn also jede Exposition vollständig wäre, würden wir die ganz bedeckte Fläche dreimal so hell erhalten — bei drei Farben — wie die teilweise bedeckte, ein Zeichen für einen großen Helligkeitsverlust in den übereinandergelagerten Farben gegenüber den nebeneinandergelagerten. Um dies zu vermeiden, wurden die Expositionen so bemessen, daß die Gesamtexposition mit allen Farben den Sättigungspunkt nicht erreichte.

Die Versuche ergaben folgendes: Bei Entwicklung mit Pyrogallussäure war der Helligkeitsverlust, solange die Expositionsdauer sorgsam unterhalb des Sättigungspunktes gehalten wurde, bei zwei Farben kaum bemerkbar, und als einzige Wirkung zeigte sich eine leichte Neigung der übereinandergelagerten Farben, sich nach der Richtung kürzerer Wellenlängen hin zu verschieben. Bei drei Strahlungsarten war ein ganz merklicher Helligkeitsverlust zu beobachten. In beiden Fällen verursachte eine Exposition über den Sättigungspunkt hinaus einen Helligkeitsverlust. Bei Verwendung von Hydrochinon war der Helligkeitsverlust viel ausgeprägter.

Der lehrreichste Versuch bestand darin, eine Platte dem Lichte der grünen Quecksilberlinie und einer für das Auge an Farbe und Intensität gleichen Lichtquelle auszusetzen, welche aus einer 600 Å.-E. breiten Spektralbande bestand. Beide ergaben im Negativ gleiche Dichte. Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Ausbleichen war die monochromatische Seite viele Male so hell wie die andere. Bei

kraft. Er wird durch einige Betrachtungen über die Theorien klarer werden, welche in betreff der Natur der reflektierenden Elemente in der Schicht aufgestellt worden sind. Lippmann entwickelte die Theorie auf der Basis winziger reflektierender Teilchen, die in der Schicht verteilt sind. Weiß rührt beispielsweise her von einer kontinuierlichen unregelmäßigen Verteilung solcher Teilchen. Nach dieser Anschauung erzeugt alles einfallende Licht einen reflektierenden Niederschlag. Schütt[18]) stellte die Theorie auf, daß die Wirkung des Lichts nur darin besteht, eine periodische Änderung im Brechungsindex hervorzubringen. Wiener zeigte, daß die Reflektion bei Bromsilberplatten von metallischen Teilen herrührte. Beispielsweise kann man bei Exposition von Bichromatgelatineschichten Bilder erzielen, bei denen die einzige hervorgerufene Änderung eine solche des Brechungsindex ist.

Die Helligkeit aller nicht monochromatischer Bilder wird je nach der Art der stattfindenen Reflektion von Grund aus verschieden werden. Als Beispiel wollen wir Weiß wählen. Im einen Falle haben wir eine große Anzahl reflektierender Teilchen, im andern eine einzige reflektierende Fläche, praktisch die Oberfläche der Gelatine. Eine monochromatische Lichtquelle würde bei strukturlosem Niederschlag viele derartige Flächen in der Schicht geben und viel heller wiedergegeben werden als eine für das Auge gleichhelle weiße. Wo zwei oder drei Farben zusammenwirken, gibt es Gebiete in der Schicht, wo die gesamte Lichtwirkung vielleicht die Hälfte des Höchstbetrages ausmacht, und dabei doch scharfe Intensitätsänderungen fehlen. Wenn die Reflektion von plötzlicher Änderung des Brechungsindex herrührt, werden diese Gebiete nur wenig zu der Wirkung beitragen. Es würde sich ein Helligkeitsverlust der zusammengesetzten Farben gegenüber den Komponenten ergeben. Wenn dieser Verlust ausgeprägt wäre, würden Farben mit zwei oder mehr Maximis, wie Purpur oder ein subjektives Gelb, schwach wiedergegeben werden. Lehmann verzeichnet beim Arbeiten mit übereinandergelagerten Spektren einen solchen Verlust. Die folgenden Versuche wurden mit beiden Arten der Entwicklung angestellt, und wegen der großen zur Exposition gelangten Flächen und der Art der Exposition war eine kritische Untersuchung leicht.

Bei dem ersten Versuch wurden zwei oder drei Farben (Rot, Gelb, Grün und Blau in verschiedenen Kombinationen) unter solchen Bedingungen gemischt, daß ihre resultierende Intensität beim Zusammenwirken mit ihrer Einzelintensität vergleichbar war. Der Apparat, der

die Frage nach den Helligkeitswerten von Mischfarben im Vergleich zu denen der reinen Komponenten.

Was den Komplexitätsgrad des einfallenden Lichtes angeht, der wiedergegeben werden kann, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß er von der wirksamen Schichtdicke abhängt. Eine mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht ist nach früheren Untersuchungen ungeeignet, wo Tiefe erfordert wird; die besten Ergebnisse hinsichtlich des Auflösungsvermögens wurden daher mit Schichten erzielt, die mit Hydrochinon entwickelt und gebleicht waren.

Ich führte Parallelversuchsreihen mit Schichten beider Arten aus. Bei diesen Versuchen exponierte ich gegen zwei, drei und vier verschiedene Wellenlängen und gegen eine breite Spektralbande mit scharf definierten Rändern.

Bei dicken Schichten, die mit Pyrogallussäure entwickelt worden waren, betrug die größte Zahl der wiedergegebenen einzelnen Wellenlängen drei, und es ergab sich einfach ein kontinuierliches Spektrum mit drei Maximis; vier Strahlungsarten gaben schlecht definierte Unregelmäßigkeiten. Die gelbe und die grüne Quecksilberlinie waren bei einer solchen Schicht deutlich getrennt, und vermutlich würde das auch bei solchen Linien der Fall sein, die etwas näher beieinander liegen. Eine scharfe Spektralbande von 600 Å.-E. Breite im Grün wurde als ein Maximum im Grün wiedergegeben, es fehlte aber jede Spur scharfer Grenzen, und die Wiedergabe war identisch mit der der Durchlässigkeitsbande einer Farbstofflösung von Naphtholgrün. Daß dies zu erwarten ist, zeigt ein Blick auf Figur 2. Der erste Teil des Systems der stehenden Wellen der beiden Farbtypen ist identisch und wird in einer dünnen Schicht oder in einer solchen, deren wirksamer Teil dünn ist, auch so zur Wiedergabe gelangen. Die Wirkung der Entwicklung mit Pyrogallussäure besteht, kurz gesagt, darin, alle Farben auf einen allgemeinen Typus zurückzuführen.

Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichung werden zwei, drei und vier Strahlenarten befriedigend wiedergegeben, abgesehen von einer Einbuße an Leuchtkraft, von deren Ursache sogleich die Rede sein wird. Die Spektralbande wurde mit gut ausgeprägten Rändern wiedergegeben. Aus diesen Versuchen schloß ich, wie aus denen mit monochromatischem Licht, daß die Fähigkeit der Schicht, komplexe Strahlungen irgendwelcher Form wiederzugeben, nur begrenzt wird durch die Schichtdicke der Gelatine, die man praktisch erzielen kann.

Der zweite untersuchte Punkt betraf die Wiedergabe der Leucht-

Spektralaufnahmen der grünen Quecksilberlinie, welche von Schichten mit annähernd 50, 150 und 250 Blättchen wiedergegeben werden. Man bemerkt, daß derartige Schichten als Quellen für verhältnismäßig monochromatisches Licht dienen könnten.

Die Dicke, bis auf welche die Schicht gebracht werden kann, ist durch die Dicke der Gelatineschicht begrenzt, welche man praktisch gießen und ausreichend trocknen kann Stark verlängerte Expositionszeiten infolge der Undurchlässigkeit und des langsamen Arbeitens der dicken Schichten machen das Arbeiten mit ihnen schwierig; man kann aber aus diesen Versuchen die Schlußfolgerung ziehen, daß die Reinheit der reflektierten Farbe bei diesem Verfahren direkt von der Schichtdicke abhängt. Es ist nur eine Frage der Emulsionsherstellung und der Gußtechnik, Schichten von so hohem Auflösungsvermögen zu liefern, wie man nur wünscht.

Mischfarben.

Allgemeine Theorie.

Mischfarben, wie zwei oder mehr Spektrallinien, oder die breiten schlecht definierten Banden des Spektrums, wie sie Pigmentfarben geben, liefern stehende Wellen, welche man den Interferenzstreifen vergleichen kann, die sie in einem Michelsonschen Interferometer ergeben würden. Das heißt, wir haben in der Schicht Gebiete, in denen die verschiedenen wirksamen Wellenlängen einander verstärken, und solche, in denen sie sich gegenseitig schwächen. Die Helligkeitskurven [17]) sind daher auf die Struktur der Lippmannschen Schicht anwendbar. Figur 1 gibt die Resultante zweier Wellenlängen wieder, während die abgebildeten Helligkeitskurven zeigen, welche Verteilung der Blättchen wir für verschiedene Arten einfallenden Lichtes erwarten dürfen. Lehmann hat Photographien veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß die resultierende Struktur bei zwei Strahlungsarten mit der berechneten übereinstimmt. Figur 12 zeigt einen Schnitt durch eine Schicht, die gegen vier Strahlungsarten exponiert worden ist. Der periodische Helligkeitswechsel der Streifen entspricht den Helligkeitsänderungen der Interferometerstreifen.

Zwei mit der Wiedergabe von Mischfarben zusammenhängende Punkte wurden als besonders interessant untersucht. Der erste betraf die Frage nach dem Grade der Komplexität des einfallenden Lichtes, den die Schicht wiederzugeben vermag. Der zweite betraf

Versuche mit verschiedenen Entwicklungsarten unter Verwendung desselben Entwicklers (Pyrogallussäure) führten zu keinen Ergebnissen. Entwicklungen mit starkem Entwickler, mit schwachem, langsam arbeitenden Entwickler, und mit einem starken Bromkalizusatz zeigten keinen Unterschied von Belang im Charakter des Niederschlages. Lange Entwicklung mit darauffolgender Anwendung eines gelinden Abschwächers nach Farmer war erfolglos, denn die abschwächende Lösung zerstörte alles, indem sie sich langsam durch die Schicht hindurcharbeitete.

Ich wandte danach meine Aufmerksamkeit anderen Entwicklern zu und erhielt sofort befriedigende Ergebnisse. Ich versuchte Eisenoxalat, Glyzin und Hydrochinon. Sie entwickelten alle sehr gleichmäßig durch die ganze Schichtdicke hindurch ohne Schleierbildung. Figur 9 zeigt einen Schnitt durch eine mit Hydrochinon entwickelte Schicht. Man vergleiche hiermit Figur 6. Leider ist, wie es anfangs schien, bei diesen Entwicklern der Niederschlag schwarz und undurchsichtig; dadurch wird die reflektierte Farbe äußerst dunkel und die Absorption so groß, daß nur wenige von den Blättchen wirksam sind. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, griff ich zu dem Auskunftsmittel, die Schicht mit Quecksilberchlorid zu bleichen. Das ist schon früher von Neuhauß geschehen und liefert eine weiße, sehr durchsichtige Schicht. Das Reflektionsvermögen des gebleichten Niederschlages ist nicht groß, so daß bei pyro-entwickelten Platten die Leuchtkraft verloren geht. Bei Platten, die mit einem der drei vorgenannten Entwickler entwickelt worden sind, wird dieser Verlust durch die größere Zahl der Blättchen mehr als aufgewogen. Der Niederschlag ist so durchsichtig, daß die Absorption vernachlässigt werden kann, und daß alle Blättchen praktisch mit gleicher Kraft wirken. Natürlich bildet das reflektierte Licht im Spektroskop keine einigermaßen verwaschene Bande, sondern eine schmale helle Linie. Außerdem ergibt gesteigerte Schichtdicke mit daraus sich ergebender größerer Blättchenzahl auch gesteigerte Reinheit. Praktisch erwies es sich als möglich, die Schichtdicke bis auf $^1/_{10}$ mm zu treiben (aus der Anzahl der Blättchen in den Schnitten gemessen), unter fortgesetzter Erhöhung der Reinheit. Eine monochromatische linienförmige Lichtquelle wird von einer solchen Schicht als eine helle Linie von ungefähr 20 Å.-E. Breite wiedergegeben. In durchfallendem Licht erscheint im Spektrum eine schmale Absorptionslinie, die in einem kleinen Spektroskop von einer Fraunhoferschen Linie nicht zu unterscheiden ist. Figur 14, IV, V, VI zeigt

Figur 6 und Figur 7 (Schnitte von derselben Dicke) zeigen das Ergebnis kurzer und langer Entwicklung. Bei kurzer Entwicklung sind die Blättchen nur auf einer kurzen Strecke sichtbar; bei langer Entwicklung sind sie bis auf große Tiefe hin vorhanden, aber ein dickes Nebelband ist von der Oberfläche aus nach innen vorgedrungen. Die Blättchen, welche denen an der Oberfläche bei kurzer Entwicklung entsprechen, liegen daher bei der langen Entwicklung in größerer Tiefe. Von der Glasseite gesehen, ist ihr Effekt durchaus ähnlich, außer wenn die Schicht dünn ist, oder die Entwicklung sehr lang gewesen ist, in welchem Falle dann das Nebelband bis an das Glas heranreicht und die deutlich ausgebildeten Blättchen verdunkelt. Das erklärt die oben beschriebene Wirkung langer Exposition und langer Entwicklung bei Betrachtung von der Glasseite. Eine Schicht, welche, von einer Kante zur andern fortschreitend, exponiert oder entwickelt worden ist, besitzt eine Lage gut ausgebildeter Blättchen, welche diagonal von der Oberfläche aus verläuft, bis sie das Glas erreicht.

Es scheint sonach, daß die stehenden Wellen sich tatsächlich bis auf größere Tiefe ausbilden, als man angenommen hat. Zur Bestätigung dieser Ansicht habe ich mehrere Versuche gemacht. Eine dicke Schicht wurde in üblicher Weise exponiert, dann vor der Entwicklung angefeuchtet, und ein Stück davon vom Glase abgezogen und so von beiden Seiten her entwickelt. Ein Schnitt ergab, daß die Blättchen an beiden entwickelten Oberflächen gleich gut ausgebildet waren. Dies ist in Figur 8 ersichtlich, woselbst 150 einzelne Blättchen gezählt werden können. Ein anderer Versuch bestand darin, daß eine Platte mit einer dicken Lösung von Zelluloidlack übergossen wurde, durch die hindurch, nachdem sie getrocknet war, die Exposition in der üblichen Weise erfolgte. Dann zog ich den Lacküberzug von der Gelatine ab, entwickelte und machte einen Schnitt; dabei fand ich Blättchen durch die ganze Schicht hindurch. Sie werden also bei monochromatischem Licht unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auf viel größere Tiefe hin gebildet als die dickste verwendete Schicht mißt.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die geringe wirksame Zahl der Blättchen (höchstens etwa 20 oder 30) nicht darauf beruht, daß nur wenige gebildet werden, wie man angenommen hat, sondern daß sie von der Wirkungsweise des Entwicklers herrührt. Das gab Veranlassung, verschiedene Entwicklungsarten und verschiedene Entwickler zu untersuchen, und die Frucht dieser Untersuchung war ein tatsächlicher Fortschritt in der Wiedergabe reiner Farben.

Wirkung des Entwicklers in der Schicht.

Bei Verwendung dicker Schichten zeigte sich bei genügend lange fortgesetzter Entwicklung, daß die Blättchen die Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas schnitten und einen Effekt gaben wie gewässerte Seide, dieselbe Erscheinung, wie sie von Wiener zur Schätzung der Schichtdicke benutzt worden ist. Da bisher in allen Schichtschnitten verhältnismäßig wenig Blättchen gefunden worden sind, so hat man angenommen, daß nur wenige gebildet werden. Das hier beschriebene Aussehen zeigt, daß die Blättchen in der ganzen Schichtdicke gebildet werden können, vorausgesetzt, daß die Entwicklung lange genug fortgesetzt wird.

Um die Wirkung des Entwicklers zu untersuchen, beschloß ich, Schnitte durch die Schichten zu führen und diese unter dem Mikroskop zu beobachten. Das haben bereits Neuhauß, Lehmann und Cajal getan. Letzterer läßt die Schnitte in Wasser quellen, um die Struktur, die in ihrer natürlichen Größe zu klein ist, um durch das Mikroskop genügend stark aufgelöst werden zu können, in die Reichweite mittleren Auflösungsvermögens zu bringen. Ich habe bei der vorliegenden Untersuchung diese Methode verfolgt. Nach der Entwicklung wurde ein kleines Rechteck aus der Schicht mit einem Messer herausgeschnitten und dann mit Hilfe eines feinen Meißels mit gerader Schneide vom Glase abgezogen. Der Schichtstreifen wurde dann auf die eine Hälfte eines gespaltenen Stückes von einem Federkiel gelegt. Nach dem Trocknen wurde die andere Hälfte des Kieles darüber gelegt und das Ganze in ein Mikrotom gebracht und zerschnitten. Die Schnitte wurden auf ein Mikroskopgläschen gelegt und mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet. Dann konnte die Blättchenstruktur größtenteils mit einem Objektiv von $^1/_6$ *inch*[16]) leicht beobachtet werden. In einem großen Teil der Untersuchung, wo es nicht von Wichtigkeit war, Schnitte von genau derselben Dicke zu haben, erwies es sich als zweckmäßig, ohne das Mikrotom zu arbeiten, und einfach den Kiel mit ein paar Stecknadeln zu halten, und mit einem mit dem Zeigefinger geführten Rasiermesser Schnitte abzurasieren, eine Operation, die sich mit einiger Übung leicht ausführen läßt.

Figur 5 zeigt einen Schnitt durch eine normal exponierte und entwickelte Schicht. Man beobachtet, daß die Blättchen an der oberen Fläche, der Spiegelfläche, am stärksten sind und mit der Entfernung von dieser an Stärke abnehmen.

Masse verschmelzen. Das hier beschriebene Aussehen kann man an fast allen Lippmannphotographien beobachten, wenn man sie unter einem anderen Winkel betrachtet als unter dem, bei welchem sie die Farben zeigen; der diffuse Niederschlag bildet dann ein positives Bild, welches in den ganz exponierten Lichtern umgekehrt erscheint.

Das von den Blättchen reflektierte farbige Licht nimmt mit gesteigerter Exposition an Intensität zu, bis das diffus reflektierte Licht verschwindet; danach tritt für einen großen Expositionsbereich keine Intensitätsänderung auf. Das rührt wahrscheinlich daher, daß die einzelnen Blättchen nicht an Reflektionsvermögen zunehmen, nachdem die Silberteilchen miteinander zu einer reflektierenden Fläche verschmolzen sind. Dieser Umstand ermöglicht es, bei der Photographie von Spektren mit nicht einmal sensibilisierten Platten eine gleichmäßige Wirkung über das ganze Spektrum, nur durch lange Exposition, zu sichern.

Die große spektrale Reinheit des reflektierten Lichtes tritt ein, unmittelbar bevor der „Sättigungspunkt" erreicht ist, sie nimmt bei längerer Exposition ein wenig ab und ändert sich nicht merklich bis zu vielfacher voller Exposition, wo dann die Farbe nach Grau und Weiß hinneigt. Von der Glasseite betrachtet, nimmt die Reinheit mit der Exposition bis zu einem Maximum zu und bleibt dann konstant, außer bei sehr dünnen Schichten, bei denen die Reinheit wieder abnimmt. Der Grund hierfür wird alsbald ersichtlich werden.

Einfluss verschieden langer Entwicklung.

Durch langsames Einsenken einer Platte in den Entwickler erhielt ich verschiedene Grade der Entwicklung. Die einzige Wirkung stark vermehrter Entwicklung war eine Nebelbildung, welche die Reinheit etwas verringerte, wenn das Bild von der Schichtseite aus betrachtet wurde. Bei Betrachtung von der Glasseite aus hatte längere Entwicklung durchaus keinen Einfluß, außer bei dünnen Schichten, wo die Reinheit in ähnlicher Weise abnahm wie unter dem Einfluß verstärkter Exposition.

Die Praxis war, die Platten, gewöhnlich mit Zeitentwicklung, bis zu dem Punkte zu entwickeln, wo Nebel aufzutreten beginnen. Bei einer Temperatur von etwa 25° C gaben 45 Sekunden bis eine Minute volle Entwicklung.

Lippmannschen Spektren sieht. Von der Glasseite betrachtet trug die Bande einen anderen Charakter und zeigte deutlicher ausgeprägte Ränder, wie in Figur 14, III ersichtlich ist. Das erklärt sich daraus, daß die stärkeren Blättchen weiter vom Auge entfernt sind und durch Absorption nicht stärker wirken als die schwächeren. Die reflektierenden Flächen sind dann den Strichen eines Gitters vergleichbar, und jede liefert den gleichen Beitrag zu dem gesamten reflektierten Lichte. Wegen der großen Absorption der stärksten Blättchen ist das Licht von der Glasseite aus viel schwächer als von der Schichtseite aus.

Selbst bei Betrachtung von der Glasseite aus ergab indessen eine Steigerung der Schichtdicke über die oben angegebene Grenze hinaus keine entsprechende Erhöhung der Reinheit. Weiteres Licht über diesen Gegenstand verbreitete die Untersuchung des Einflusses, den eine Änderung der Exposition und der Entwicklung ausübt.

Einfluss einer Änderung der Exposition.

Um diesen Einfluß zu untersuchen, exponierte ich durch einen für grünes Licht undurchlässigen graduierten Keil aus Erythrosinlösung hindurch. Bevor ich den Einfluß einer Änderung der Exposition auf das reflektierte farbige Licht bespreche, verdient das Aussehen der Schicht unter anderen Winkeln als dem der spiegelnden Reflektion beschrieben zu werden. Im reflektierten Lichte erscheint die Schicht in den weniger exponierten Teilen wie ein gewöhnliches feinkörniges Negativ, das heißt, es ist ein gewisser Grad von diffuser Reflektion vorhanden, so daß man ein positives Bild sieht. Mit fortschreitender Exposition wird die diffuse Reflektion schwächer und schwächer, bis die Schicht ganz kornlos und schwarz wird, außer unter dem Winkel der spiegelnden Reflektion, wo sie sich wie ein Stück unversilbertes Glas verhält. In der Durchsicht erscheint die Platte an den sehr wenig exponierten Stellen grünlich, an den mäßig exponierten Stellen schmutzig braungelb; an den Stellen, wo die Schicht so lange exponiert worden ist, bis das diffuse Licht bei der Reflektion verschwindet, ist sie klar durchscheinend gelb, wie ein Stück gelbes Glas. Das Aussehen und das Verhalten des Silberniederschlages ist in jeder Hinsicht so, als ob die Silberteilchen anfangs voneinander getrennt wären und das Licht zerstreuten, und dann bei längerer Exposition miteinander zu einer homogenen

maßen unerwartetes Ergebnis zeigte sich darin, daß eine kleinere Menge Silbersalz bis zu einem gewissen Punkte hin die Platte empfindlicher machte. Die Erklärung hierfür ist leicht gegeben: Das Licht muß durch die Schicht hindurchgehen, und eine Verminderung des Silbergehaltes erhöht die Durchlässigkeit. Wenn die Silbermenge zu klein wird, werden die Platten wieder weniger empfindlich. Als am schnellsten arbeitend ergab sich eine Emulsion, welche halb so viel Silbersalz enthielt wie die von meinen Vorgängern verwandte. Da diese Emulsion praktisch die volle Erhöhung der Reinheit lieferte, die sich aus einer Verkleinerung des Kornes ergibt, so wurde sie für die weiteren Arbeiten als Normalemulsion angenommen.

Die Vorschrift und die Herstellungsmethode war folgende:

A	Gelatine . .	1 g
	Wasser . .	25 ccm
B	Gelatine . .	2 g
	KBr . . .	0,25 g
	Wasser . .	50 ccm
C	$AgNO_3$ . .	0,3 g
	Wasser . .	5 ccm

A und *B* werden erwärmt, bis die Gelatine schmilzt; dann läßt man sie bis auf 40^0 abkühlen, setzt langsam unter Rühren *C* zu *A* und dann *A* zu *B* zu, fügt den Sensibilisator hinzu und filtriert das Ganze. Nach dem Guß und dem Erstarren wäscht man die Platten 15 Minuten lang und läßt sie dann trocknen.

Einfluss der Schichtdicke.

Die ersten Versuche über den Einfluß der Schichtdicke zeigten, daß, wenn man das Bild von der Schichtseite aus betrachtet, keine Erhöhung der Reinheit eintrat, wenn man die Schichtdicke über etwa 30 Halbwellenlängen hinaus steigert oder etwa über die Schichtdicke, welche sich ergibt, wenn man die Emulsion auf die kalten Glasplatten auf- und wieder abgießt. Die einzelne grüne Quecksilberlinie wurde als eine schlecht begrenzte grüne Bande im Spektrum wiedergegeben, oder eigentlich als ein kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum im Grün. Figur 14, II zeigt die grüne Quecksilberlinie, wie sie von der Emulsion wiedergegeben wird, die nach vorstehendem als die beste befunden worden war. Das grüne Licht ist beträchtlich stärker monochromatisch, als man es gewöhnlich in

gleichmäßig gut ausgebildet voraussetzt. Schnitte durch die Schicht zeigen, daß letztere Annahme nicht zutrifft, denn die Blättchen nehmen an Stärke schnell ab. Lehmann hat unter Berücksichtigung der Absorptionswirkung berechnet, daß die Blättchen um so ausgeprägter sein müssen, je größer ihr Abstand vom Spiegel ist. Daß dies nicht der Fall ist, führt er auf den Umstand zurück, daß das reflektierte Licht nach einer kurzen Entfernung seine Interferenzfähigkeit verliert. Diese Punkte schienen einer näheren Untersuchung wert.

Die Größe des Silberkorns wurde durch die in der Emulsion enthaltene Menge Bromsilber gänzlich verändert. Ich stellte eine Reihe von Emulsionen her, in welcher der Gehalt an Silbernitrat sich zwischen 0,03 g und 0,18 g auf 1 g Gelatine änderte; die Bromkalimenge betrug ständig fünf Sechstel hiervon. Der Bromsilbergehalt dieser Emulsionen war ein Sechstel bis einmal so groß wie bei den von Valenta und anderen benutzten Emulsionen. Die Emulsion wurde auf die ebenen Platten in abgemessenen Mengen aus einem Meßglas gegossen, so daß die Dicke kontrolliert werden konnte. Nach dem Guß wurde die Emulsion mittels eines Glasstabes nach den Rändern der Platte hingestrichen. Die benutzte Menge schwankte zwischen 1 und 10 ccm für eine Platte 3×3 *inches*.[15]) Das ergab Schichten von ungefähr 0,007—0,07 mm Dicke, wie sich später an Schnitten aus der Zahl der in ihnen enthaltenen Blättchen ergab.

Für den größeren Teil meiner Untersuchung benutzte ich monochromatisches grünes Licht. Dieses wurde von einer Cooper Hewitt-Quecksilbervakuumlampe geliefert, und die Platte wurde durch eine Öffnung von 1 qcm in 25 cm Abstand beleuchtet. Die gelben und blauen Strahlen wurden durch einen Trog mit Neodymium-Ammoniumnitrat und Kaliumbichromat absorbiert. Die Platten waren mit Erythrosin für diese Farbe empfindlich gemacht.

Einfluss der Korngrösse.

Eine merkliche Steigerung in der Reinheit des reflektierten Lichtes zeigte sich bei Verminderung der Bromsilbermenge. Diese Steigerung ist sehr stark ausgeprägt zwischen 0,18 und 0,09 g Silbernitrat auf 1 g Gelatine, hernach weniger stark.

Die Bromsilbermenge beeinflußt außer der Reinheit der wiedergegebenen Farbe auch die Empfindlichkeit der Platten. Ein einiger-

Versuche mit monochromatischen Lichtquellen.

Die erste Untersuchung betraf den Einfluß zweier Faktoren, nämlich der Feinheit des Kornes und der Dicke der Schicht, auf die Richtigkeit der Farbenwiedergabe. Es ist naturgemäß zu erwarten, daß beide Faktoren hierauf Einfluß haben werden. Je kleiner die Silberteilchen sind, um so geringere Unterschiede im System der stehenden Wellen werden sie verzeichnen. Je dicker die Schicht ist, um so zahlreicher sind die Blättchen, und um so größer ist folglich die Reinheit des reflektierten Lichtes.

Es liegen verhältnismäßig wenig Berichte über Änderungen der Korngröße vor; alle Experimentatoren haben sich eng an die ersten veröffentlichten Vorschriften für die Emulsion gehalten. Cajal [14]) hat kürzlich bemerkt, daß die Korngröße bedeutend dadurch beeinflußt wird, wie stark die Emulsion bei der Bereitung bewegt wird; er findet, daß die Beschaffenheit der Farben um so besser ist, je feiner das Korn ist. Er hat jedoch nicht mit reinen Spektralfarben gearbeitet. Die vorliegende Untersuchung wurde angeregt durch die Beobachtung, daß bei einer besonderen Anwendung des Verfahrens bei der Photographie monochromatischer Lichtquellen die Verwendung geringerer Mengen Bromsilber befriedigendere Ergebnisse lieferte. Es erschien deshalb von Interesse, von diesem Gesichtspunkte aus das beste Verhältnis für das Silbersalz zu bestimmen.

Was die beste Schichtdicke angeht, so würde die Theorie die größte Schichtdicke fordern, mit der sich praktisch arbeiten läßt. In der Praxis arbeitet man indessen mit äußerst dünnen Schichten, wie man sie erhalten kann, wenn man die flüssige Gelatine auf eine warme Glasplatte gießt und wieder abfließen läßt. Der von Neuhauß photographierte Schnitt zeigte nur sieben oder acht Blättchen. Wiener zählte die Blättchen, welche die Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas schneiden, an einer Photographie des Spektrums und fand ihre Zahl kleiner als zwanzig; das ist offenbar zu wenig, um ein starkes Auflösungsvermögen zu ergeben, und erklärt das unreine reflektierte Licht. Allerdings lag Grund zu der Annahme vor, daß merklich größere Schichtdicken die Sache nicht viel besser machen würden. Der Lichtverlust durch Absorption und Reflektion an jedem Blättchen ist groß; die Wirkung jedes einzelnen Blättchens nimmt infolgedessen mit wachsendem Abstand von der Oberfläche der Schicht schnell ab, wenn man alle als

der Brechungsindex der Gelatine, welche reduziertes Silber enthält, etwas höher ist als der des Balsams, so ist irgendein Medium von höherem Brechungsindex vorzuziehen. Styraxgummi ($n = 1{,}58$) wurde als geeignet befunden; die untere Prismenfläche muß aber matt geschliffen werden, um die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Glas und Balsam zu vermeiden. Dieses letztere Verfahren habe ich allgemein verwendet. Die von den Blättchen reflektierte Lichtmenge ist im günstigsten Falle klein; um die reinsten Farben zu erhalten, muß man daher jedes Hinzutreten weißen Lichtes vermeiden. Solches weißes Licht kann von der Grenzfläche zwischen Prisma und Balsam, von der Grenzfläche zwischen Balsam und Gelatine, von der Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas, oder auch von der Hinterfläche des Glases kommen, und wenn man nicht alle diese Reflektionen so viel wie möglich verringert, so ist die Verwaschung der Farben ganz merklich. Die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Prisma und Balsam beseitigt man, indem man die Rückseite des Prismas mit Schmirgel matt schleift; die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Balsam und Gelatine vermeidet man durch richtige Wahl des Balsams; die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas ist unvermeidlich; die Reflektion von der Rückseite des Glases kann man vollständig vernichten, wenn man das Glas erst mit Schmirgel matt schleift und dann mit Asphaltlack überzieht, den man am besten mit Maschinenöl vermischt, um zu verhindern, daß er brüchig wird und abblättert. Wenn die Bilder von der Glasseite her betrachtet werden sollen, so kittet man an Stelle des schwarzen Lackes ein zweites Prisma auf.

So montiert, sind die Bilder für die Betrachtung bereit. Es ist äußerst wichtig, sie im parallelen Licht und gegen alles seitliche Licht geschützt zu betrachten. Die besten Bedingungen bietet eine kleine Öffnung in einer Wand, die auf einen hellen weißen Himmel geht. Steht der Beobachter mit dem Rücken gegen die Öffnung und hält das Bild in Armeslänge von sich ab, so daß es den Himmel reflektiert, so erscheint es am besten.

Diese Vorsichtsmaßregeln sind überaus notwendig, wenn es sich um Bilder natürlicher Objekte handelt. Die Gründe hierfür werden später klar werden. Spektren und ähnliche Gegenstände, bei denen die reflektierenden Blättchen zahlreich sind und tief in der Schicht liegen, lassen sich leichter betrachten, aber auch sie werden natürlich am besten unter den oben geschilderten Verhältnissen betrachtet.

Außerdem habe ich eine Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens auf die Dreifarbenphotographie ausgebildet.

Die Behandlung der Platten im allgemeinen.

Die durchsichtigen feinkörnigen Bromsilberplatten wurden, nur mit den angegebenen Abweichungen, nach den von Lippmann, von Neuhauß und von Valenta veröffentlichten Vorschriften hergestellt. Ich verwandte gewöhnliches „chemisch reines" Silbernitrat und Bromkali. Die benutzten Gelatinesorten waren entweder „Gold Label" von Eimer und Amend, oder „Nr. 1" von Nelson, oder eine Gelatine aus dem Vorrat der Abteilung, die als beste für Puddings usw. empfohlen wurde und sich als sehr hart und frei von Fett ergab. Die Emulsion wurde auf Stücke von Krystalltafelglas gegossen, welche 3 bei 3 *inches* [11]) groß geschnitten waren. Ein Plattenhalter, welcher sich von dem von früheren Forschern verwandten nicht viel unterschied, gestattete die Einführung von Quecksilber hinter die Platte in Berührung mit der Gelatine.

Bei der Exposition befolgte ich durchweg folgendes Verfahren: ich exponierte eine verhältnismäßig große Fläche (2 bei 2 *inches* [12]) gegen die zu untersuchende Lichtart. Dadurch wurde eine bequeme spektroskopische Untersuchung möglich, und es blieb überdies noch Raum, Teile abzuziehen, um davon Schnitte herzustellen.

Die Entwickelung erfolgte meistens mit Pyrogallussäure und Ammoniak nach der Vorschrift von Valenta, nur mit der Abweichung, daß ich die Pyrogallussäure in Pulverform anwandte und sie für jede einzelne Platte mit Hilfe eines Löffels, der die passende Menge faßte, dem übrigen Entwickler unmittelbar vor dem Gebrauch zusetzte. So erhielt ich einen Entwickler, der immer frisch und gleichmäßig kräftig war. Das bei einem Teil der Versuche benutzte Hydrochinon wurde nach der Vorschrift von Jewell [13]) angesetzt, jedoch unter Fortfall des Ferrocyankalis.

Nach dem Entwickeln und Trocknen wurden die Bilder zur Besichtigung hergerichtet. Zu diesem Zwecke wurde ein dünnes Prisma von kleinem Brechungswinkel auf die Schicht aufgekittet, um die störenden Reflektionen von der Oberfläche zu vernichten, und die Rückseite des Glases mit Asphaltlack übergossen. Das Prisma wird gewöhnlich mit Kanadabalsam aufgekittet. Da indessen

gemacht und werde auf Einzelheiten der Theorie und der experimentellen Methoden, sofern sie nicht von mir herrühren, nicht ausführlich eingehen.

Das von den genannten Forschern und anderen ausgearbeitete Verfahren hat gute Erfolge gezeigt, doch haben sich seine Schwierigkeiten als so groß ergeben, daß sie seiner ausgedehnten Verwendung entgegenstehen. Es haben sich einige Unstimmigkeiten mit der Theorie gefunden, und in der Praxis haben sich einige Kompromisse mit den von der Theorie angegebenen günstigsten Bedingungen als notwendig herausgestellt.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist gewesen, zu sehen, wie weit man sich den von der Theorie geforderten Verhältnissen nähern kann, die Ursache für einige der Schwierigkeiten zu finden, denen man in der Praxis begegnet, und, wenn möglich, diesen vorzubeugen.

Die einzelnen Probleme werden in der Reihenfolge aufgestellt werden, wie sie aufgenommen wurden. Indessen mögen sie schon jetzt kurz skizziert werden.

Nach der von Lippmann aufgestellten Theorie mußte sich die genaueste Farbenwiedergabe bei Anwendung einer dicken empfindlichen Schicht ergeben, da die Schicht mit der Anzahl der reflektierenden Blättchen an Auflösungsvermögen gewinnt. In der Praxis hat man sehr dünne Schichten verwendet; die Wiedergabe des Spektrums zeigt bei Betrachtung mit dem Spektroskop, daß die Farben weit davon entfernt sind, rein zu sein. Die erste der folgenden Untersuchungen betraf die Frage, ob nicht Schichten hergestellt werden könnten, welche die Farben mit viel größerer Treue wiedergäben, als es bislang möglich gewesen ist, und deren Dicke sich unter entsprechender Erhöhung des Auflösungsvermögens steigern ließe. Das Ergebnis der Untersuchung war eine Methode zur Herstellung von Schichten, welche diese Merkmale tragen.

Die Herstellung von Bildern natürlicher Objekte ist mit Unsicherheiten und Schwierigkeiten verbunden gewesen; die Erzielung von Weiß ist für viele ein Stein des Anstoßes gewesen. Die Behandlung der Platten und die Notwendigkeit, einen Plattenhalter zu verwenden, welcher Quecksilber faßte, ist als unbequem empfunden worden. Ich habe die Ursachen für die Unsicherheit in den Ergebnissen untersucht, die Bedingungen festgestellt, welche für die Erzeugung von Weiß maßgebend sind, und einen Ersatz für den bisher unentbehrlichen Quecksilberspiegel gefunden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 11.

Eine Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie.

Von Herbert E. Ives.

Mit 14 Figuren im Text und auf 2 Tafeln.

Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

Photographien in natürlichen Farben mit Hilfe stehender Lichtwellen sind zuerst von E. Becquerel um das Jahr 1850 [1]) gemacht worden, doch war Becquerel selbst sich der Rolle nicht bewußt, welche die stehenden Wellen bei seinen Ergebnissen spielten. Zenker [2]) entwickelte die Theorie, daß die polierte Silberfläche, auf welcher die empfindliche Schicht bei Becquerel gebildet wurde, das einfallende Licht reflektierte und so stehende Wellen hervorrief. In den Bäuchen dieser Wellen wurde das Silbersalz reduziert und bildete dadurch parallele reflektierende Flächen, welche voneinander um die halbe Wellenlänge des einfallenden Lichtes entfernt waren. Im reflektierten Lichte betrachtet, zeigte die entwickelte Schicht Farben, wie dünne Schichten von Öl auf Wasser, oder genauer wie die zahlreichen inneren Flächen in Krystallen von chlorsaurem Kalium. [3])

Lippmann [4]) war der erste, der im Jahre 1891 eine praktische Anwendung dieser Theorie machte, indem er das seinen Namen tragende Verfahren der Farbenphotographie ausbildete. An Stelle der polierten Silberfläche Becquerels setzte er Quecksilber. Dieses konnte während der Exposition hinter eine durchsichtige, feinkörnige, empfindliche Schicht auf Glas gebracht und dann wieder entfernt werden, um die Entwicklung und spätere Betrachtung zu ermöglichen.

Die Theorie und die Praxis des Verfahrens sind von Lippmann, [5]) Wiener, [6]) Neuhauß, [7]) Valenta, [8]) Lehmann [9]) und anderen [10]) behandelt worden. Ich habe in der folgenden Untersuchung von den Ergebnissen dieser Arbeiten ausgiebigen Gebrauch

Entwicklung mit Pyrogallussäure hatten beide Seiten nahezu dieselbe Helligkeit, und die. komplexe Strahlung war nur unbedeutend weniger hell.

Versuche mit der Photographie natürlicher Objekte, bei denen die Farben meistens kontinuierliche Spektren mit diffusen Maximis sind, ergaben die Notwendigkeit eines reflektierenden Niederschlages und bewiesen außerdem zwingend die Notwendigkeit, daß dieser ein hohes Reflektionsvermögen besitzen muß. Sehr feinkörnige Emulsionen erwiesen sich als ungeeignet zur Wiedergabe solcher Farben in ihren Helligkeitswerten, und befriedigende Ergebnisse wurden nur erhalten, wenn der Silbergehalt der Schicht so groß gemacht wurde, wie er noch Farbe gab. Der Grund wird sogleich ersichtlich, wenn man beachtet, daß die betrachteten Farben meistens nur wenige Blättchen nahe der Oberfläche ergeben, wie Figur 2 und der Schnitt in Figur 13 zeigen. Es ist nicht nur erforderlich, daß deren Reflektionsvermögen groß ist, sondern auch, daß der dahinterliegende diffuse Niederschlag einen Lichtanteil, im Verhältnis zu dem bei seiner Hervorbringung wirksamen Licht, beiträgt. Wenn das Korn zu fein ist, so zeigen diese Versuche sowie die mit weißem Licht, daß die einzelnen Teilchen nicht als reflektierende Flächen wirken.

Das Ergebnis der Versuche deutet darauf hin, daß mit ziemlich grobem Korn, bei sorgfältiger Vermeidung einer Überexposition und bei Entwicklung mit Pyrogallussäure, vermutlich eine enge Annäherung an die Bedingung einzelner reflektierender Teilchen stattfindet. Bei komplexer Strahlung oder bei Überexposition kann es nicht ausbleiben, daß eine gewisse Verschmelzung und folglich ein Helligkeitsverlust eintritt, und in den unterexponierten Teilen findet wahrscheinlich ebenfalls ein Helligkeitsverlust infolge des Umstandes statt, daß die Niederschlagsbildung erst einsetzt, wenn das Licht eine bestimmte Intensität erreicht hat. Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichung nähert sich offenbar die Reflektion mehr dem Typus, den eine Änderung des Brechungsindex verursacht.

Hieraus wird sofort klar, daß für alle Photographien, wo die Helligkeitswerte gewahrt werden sollen, ein Entwickler, wie Pyrogallussäure, der einen hochgradig reflektierenden und dabei doch ziemlich durchsichtigen Niederschlag gibt, wesentlich ist. Wo andererseits die komplexe spektrale Struktur wiedergegeben werden soll, ist ein tief wirkender Entwickler wünschenswert, der bei geeigneter Behandlung einen durchsichtigen Niederschlag gibt.

Die Herstellung von Weiss.

Nach der Theorie von Lippmann wird Weiß durch Reflektion an Silberteilchen erzeugt, welche in der ganzen Schicht dicht und unregelmäßig verteilt sind. Regelmäßig verteilte Blättchen sollen gänzlich fehlen. Ein solcher Niederschlag würde in einer vollkommen isochromatischen Emulsion entstehen, vorausgesetzt, daß sich die Wellenlängen des wirkenden Lichtes zwischen weiten Grenzen bewegen, und die einzelnen Silberkörnchen von merklicher Größe sind. Wenn dagegen das einwirkende Licht sich zwischen ziemlich engen Wellenlängengrenzen bewegt, beispielsweise von Rot bis Blau, und die Größe der Silberkörnchen so gering ist, daß sie im Vergleich mit der kürzesten Wellenlänge vernachlässigt werden kann, so würde sich eine schnell gedämpfte stehende Schwingung von einer Wellenlänge gleich der der hauptsächlichsten einfallenden Welle ergeben. In Figur 3 ist die Form der stehenden Welle wiedergegeben, die von Licht zwischen Rot und Blau herrührt, in Figur 4 die Form, welche entsteht, wenn das einfallende Licht sich von Ultrarot bis Ultraviolett erstreckt und das Silberkorn grob ist.

Es sind Lippmann - Aufnahmen gemacht worden, welche schönes Weiß zeigen, doch scheint man im allgemeinen Schwierigkeiten gefunden zu haben. Vermutlich rührt dies zum Teil von der Schwierigkeit her, mit den gegenwärtig bekannten Sensibilisatoren Isochromasie zwischen weiten Grenzen zu gewährleisten. Es sind mehrere andere Theorien aufgestellt und andere Versuchsmethoden für die Erzeugung von Weiß versucht worden. Lehmann kommt zu dem Schlusse, daß das grünliche Aussehen, welches man zuweilen an den Weißen bei kurzer Exposition findet, daher kommt, daß die Blättchen in der oben geschilderten Weise gebildet werden. Er korrigiert diesen Fehler durch Verwendung eines Schirmes mit drei Durchlässigkeitsmaximis: Rot, Grün und Blau. Bei kurzer Exposition wird Weiß als ein Gemisch aus diesen drei Farben wiedergegeben werden. Ein ernster Einwand gegen diese Methode ist der, daß Farben, welche in die Durchlässigkeitsminima fallen, schlecht wiedergegeben werden müssen.

Cajal folgert aus seinen Arbeiten, daß Weiß auf der Bildung einer spiegelartigen Fläche auf der Schicht beruht, und daß diese nur durch Verwendung von Amidol als Verstärker erzeugt werden kann. Das spiegelartige Aussehen, welches die hohen Lichter der Lippmann-Bilder aufweisen, führt leicht von selbst auf den Gedanken,

daß die Oberfläche ein Silberspiegel ist. Daß dies nur möglich ist, wenn das Bild mit Amidol verstärkt wird, ist allerdings ein Schluß, der von anderen Forschern nicht gestützt wird, und welchem die Tatsache widerspricht, daß Neuhauß und andere Forscher, welche diesen Verstärker nicht benutzt haben, unzweifelhaft Weiß erzielt haben.

Es gibt also drei Möglichkeiten, Weiß zu erzeugen: ersten durch einen allgemeinen diffusen Niederschlag in einer isochromatischen Emulsion; zweitens durch Herstellung von Blättchen, welche Rot, Grün und Blau entsprechen; drittens durch Erzeugung einer spiegelnden Oberfläche. Die zweite Methode ist in der vorliegenden Arbeit nicht versucht worden, weil sie offenbar ein Kompromiß darstellt.

Ich habe also mein Augenmerk darauf gerichtet, durch Kombination von Farbfiltern und Sensibilisatoren eine isochromatische Emulsion zu schaffen. Ich habe zahlreiche Sensibilisatoren versucht. Der beste unter diesen war Isocol, insofern als es eine Sensibilisierung gibt, die frei von Lücken oder Maximis ist. Die Sensibilisierung, welche es liefert, erstreckt sich vom tiefen Rot bis zum Blau und Violett unter allmählicher Zunahme nach diesem hin. Absorptionslösungen von Wollschwarz, Schwefelzyankobalt und Schwefelzyaneisen verringerten die Wirkung im Blau, Grün und Gelb bis auf ihren Betrag im Tiefrot und ergaben eine sehr befriedigende Wirkung vom Rot bis zum Ultraviolett.

Ich präparierte ähnliche Platten, wie ich sie bei der Untersuchung monochromatischer Farben benutzt hatte, und exponierte gegen Weiß, anfangs mit entmutigenden Ergebnissen. Es wurde nicht nur praktisch kein Licht von den teilweise exponierten Stellen aus reflektiert, sondern die spiegelartigen Lichter waren auch absolut schwarz. Durch Verstärken mit Amidol konnte ich es dahin bringen, daß die Platten eine beträchtliche Lichtmenge reflektierten. Das führte auf die Frage, ob der Verstärker nicht bloß die Korngröße erhöhte, und ob das nicht in der Emulsion geschehen könnte. Daß das Korn zu fein war, um durch diffuse Reflektion Weiß zu geben, zeigte sich auch darin, daß eine geschleierte Platte in der Reflektion schwarz und nicht weiß erschien.

Ich setzte eine Reihe von Emulsionen mit steigendem Silbergehalt an. Diese wurden ohne den Quecksilberspiegel exponiert, und der Charakter des Niederschlages wurde untersucht. Es war alsbald ersichtlich, daß zwar ein sehr feines Korn sehr wenig Licht

diffus reflektierte, daß aber ein gröberes Korn eine kräftige weiße Reflektion lieferte, welche in den Lichtern spiegelartig wurde. Die hellsten Weißen lieferte eine Emulsion vom vierfachen Silbergehalt der von mir beim Arbeiten mit reinen Farben benutzten, oder dem doppelten Gehalt der von Lippmann und anderen verwendeten. Diese Emulsion gab in Verbindung mit dem Quecksilberspiegel vollkommenes Weiß. Die Theorie, daß in einer isochromatischen Emulsion gebildete und diffus verteilte reflektierende Teilchen Weiß erzeugen, findet somit ihre Stütze.

Was die Theorie von Cajal angeht, daß Weiß nur durch eine spiegelartige Oberfläche erzeugt wird, so wird sie durch die hier gewonnenen Ergebnisse nicht gestützt. Die Weißen waren an den teilweise exponierten Stellen ganz vollkommen. Meine Ansicht geht in der Tat dahin, daß die Entstehung des spiegelartigen Aussehens eher den Punkt anzeigt, wo daß Weiß aufhört gut zu sein. Eine sehr kleine Exposition über diesen Punkt hinaus, die in der Durchsicht das helle Gelb gibt, hat zur Folge, daß das Weiß schwarz wird. Alles steht in Einklang mit der früher geäußerten Ansicht, daß das spiegelartige Aussehen auf Verschmelzung der einzelnen Teilchen und daraus sich ergebendem Verlust an Reflektionsvermögen beruht. Weiß wird nur so lange erhalten werden, als die Teilchen noch getrennt sind, und ähnelt daher dem Weiß, welches Glaspulver oder ein anderer durchsichtiger Stoff in geschmolzenem Zustande zeigt.

Das Sensibilisierungsgebiet der Emulsion ist im günstigsten Falle ziemlich begrenzt, und das Korn muß klein genug gehalten werden, um alle sichtbaren Farben wiederzugeben. Es darf daher nicht überraschen, wenn eine Neigung zur Bildung solcher Blättchen besteht, welche der mittleren Wellenlänge, also dem Grün, entsprechen. Ich habe kein Auftreten von Grün bei Unterexposition von Weiß beobachtet. Bevor das Prisma montiert wurde, hatte die Schicht einen Stich ins Orange, welcher bei Vergrößerung des Einfallswinkels in Grünlich überging. Die Erklärung hierfür liefert Figur 4. Es werden zwar keine vollkommenen Blättchen gebildet, welche grünem Licht entsprechen, aber der Silberniederschlag nimmt an Dichtigkeit von der Oberfläche bis zu dem Punkte hin zu, wo das erste Blättchen entstehen würde. Schnelle Dämpfung verhindert die Bildung weiterer Oberflächen. Es besteht daher eine kleine Lücke zwischen der Oberfläche und dem dichten Niederschlag und bildet eine einzelne dünne Schicht. Durch das Aufkitten des Prismas wird die obere

Fläche hinsichtlich ihrer Wirkung vernichtet. Die Orangefarbe entspricht dem, was wir nach der Wienerschen Erklärung für die Verschiebung aller Farben nach Rot hin erwarten müssen, so lange die Oberflächenreflektion wirksam ist.

Diese Folgerungen fanden durch die Schnitte eine Stütze. Blättchen waren nicht vorhanden; an ihrer Stelle fand sich ein strukturloser Niederschlag, der gegen die Oberfläche hin an Stärke zunahm und in kurzer Entfernung von ihr ein Maximum erreichte; dieses Maximum entsprach, so genau eine Messung möglich war, dem Abstande des ersten durch grünes Licht hervorgerufenen Blättchens. Diesen Befund zeigt Figur 11.

Photographie natürlicher Objekte.

Für die Photopraphie natürlicher Objekte müssen solche Bedingungen gegeben sein, welche Weiß und Farben von geringer spektraler Reinheit liefern. Diese werden gewährleistet, wenn man eine ziemlich grobkörnige isochromatische Emulsion verwendet und mit einem Entwickler entwickelt, der einen durchsichtigen und hochgradig reflektierenden Niederschlag gibt.

Zu Versuchen nach dieser Richtung probierte ich eine Anzahl verschiedener Emulsionen und Herstellungsweisen. Gute Erfolge erzielte ich mit sehr grobkörnigen Emulsionen. Die Erfahrung lehrte indessen, daß vermutlich die am allgemeinsten gebräuchlichen Verhältnisse zwischen Bromsilber und Gelatine am befriedigendsten arbeiten. Die einzelnen veröffentlichten Präparationsmethoden bieten wenig Auswahl. Man kann das Silbernitrat mit einem Teile der Gelatine digerieren; man kann es in Wasser lösen und vor dem Mischen einem Teile der Gelatine zusetzen; man kann es in Wasser lösen und der Gelatine zusetzen, welche bereits das Bromkalium enthält; oder man kann es in Pulverform diesem trocken zusetzen. Die gefundene Bromsilbermenge ist doppelt so groß wie die, welche als die beste zur Wiedergabe monochromatischen Lichtes befunden worden war.

Zur Erreichung der Isochromasie erwies sich als recht zweckentsprechend Isocol als Sensibilisator im Verein mit den oben genannten absorbierenden Lösungen, oder auch, da die durch Isocol hervorgerufene Sensibilisierung sehr vergänglich ist, eine dauerhaftere Verbindung von Pinacyanol und Pinaverdol mit einem Filter aus Wollschwarz.

Der einzige bisher noch nicht beschriebene Punkt bei dem Verfahren ist die Wahl der Schichtdicke. Die Struktur der stehenden Wellen ist flach; somit ist große Schichtdicke nicht wichtig. An Schnelligkeit wird gleichfalls bei geringer Tiefe gewonnen. Die dünnste Schicht erhält man, wenn man die warme Emulsion auf Glasplatten, die auf dieselbe Temperatur erwärmt sind, auf- und wieder abgießt. Dabei erhält man eine Schichtdicke von ungefähr $^1/_{400}$ mm, auf welcher die meisten Farben, soweit das Auge es zu beurteilen vermag, befriedigend wiedergegeben werden. Das Auflösungsvermögen ist natürlich gering und man darf einige anomale Ergebnisse erwarten. Purpur ist ungefähr die einzige einigermaßen komplexe Farbe, der man oft begegnet, und die Schicht sollte dick genug sein, um dessen zwei Maxima gut aufzulösen. Die befriedigendste Schichtdicke erhielt ich, wenn ich die Emulsion auf Glasplatten von Zimmertemperatur auf- und wieder abgoß; die Dicke betrug ungefähr $^1/_{200}$ mm. Die Expositionszeiten beliefen sich bei f 3,6 mit von der Sonne beschienenen Objekten auf $1^1/_2$—5 Minuten, je nach Wahl der Sensibilisatoren usw.

Mit Emulsionen, die in dieser Weise angesetzt und verwendet wurden, erhielt ich eine gute Farbenwiedergabe. Alles in allem laufen die Ergebnisse der Versuche über die Photographie natürlicher Objekte auf eine Rechtfertigung des von der Theorie angegebenen und von Lippmann ausgeführten Verfahrens hinaus. Die von Lehmann und Cajal angegebenen Abweichungen von diesem Verfahren scheinen für die Sicherung des Erfolges unnötig zu sein.

Ich habe gefunden, daß die Schwierigkeiten, welchen alle begegnet sind, die sich mit der Anwendung des Verfahrens zur Photographie natürlicher Objekte beschäftigt haben, daß diese Schwierigkeiten sehr realer Natur sind. Sie bestehen, kurz gesagt, in der starken Abhängigkeit des Erfolges von richtiger Exposition und Entwicklung. Sehr geringe Abweichungen machen die Farben entweder schwach oder mit Weiß verwaschen. Daß kommt daher, daß die Blättchen nur von geringer Zahl sind und nahe an der Oberfläche liegen. Bei reinen Farben beeinflußt eine gewisse Beschwerung nur einen kleinen Teil aller Blättchen, bei verwaschenen Farben fast alle. Ich fand, daß ein größerer Bromidgehalt (doppelt so viel) im Entwickler, als er für reine Farben angewandt wurde, die Helligkeit dieser Farben wesentlich fördert. Bei jedem farbenphotographischen Verfahren kann man einen größeren Prozentsatz von Mißerfolgen erwarten als beim Schwarz-Weiß-Verfahren, denn das Auge ist gegen

Fehler im Verfahren empfindlicher, wenn Farben auftreten. Die Empfindlichkeit des Lippmann-Verfahrens gegen geringe Abweichungen von den richtigen Verhältnissen ist jedoch viel größer als die des Dreifarbenverfahrens, und nur wiederholte, geduldig durchgeführte Versuche bringen gute Erfolge. Wenn man solche erzielt hat, so sind sie außerordentlich abhängig von richtiger Betrachtung, wenn sie vorteilhaft erscheinen sollen. Die Farben werden größtenteils von zwei oder drei Blättchen gebildet, welche einen diffusen Niederschlag als Hintergrund haben. Man muß daher große Sorgfalt anwenden, um alles Licht auszuschließen welches nicht aus der Richtung kommt, aus welcher es von den Blättchen regelmäßig reflektiert wird. Licht aus anderen Richtungen wird dem Auge nicht von den Blättchen zugesandt, sondern von dem diffusen Niederschlag, wodurch eine Überlagerung der Farben durch weißes Licht entsteht. Macht man die Schicht äußerst dünn, so daß sich wohl die Blättchen bilden, der Niederschlag dahinter aber nicht, so sind die Farben leuchtender und weniger abhängig von den Beleuchtungsverhältnissen. Einigermaßen komplexe Farben, wie Purper, leiden jedoch darunter.

Ein Ersatz für den Quecksilberspiegel.

Eines der Hindernisse, welche einer Verbreitung des Lippmann-Verfahrens entgegenstehen, ist die Notwendigkeit, einen Quecksilberspiegel zu verwenden. Jeder Plattenträger muß als Trog eingerichtet werden, in den vor der Exposition Quecksilber gegossen werden muß. Es ist mehrfach versucht worden, einen Ersatz für das Quecksilber zu erhalten. Krone [20]) ließ es ganz fort und verließ sich auf die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Gelatine und Luft; die Farben sind dann aber matt und unbefriedigend. Lehmann goß die Emulsion auf eine mit Kollodium überzogene polierte Metallplatte. Nach der Exposition konnte die zusammengesetzte Schicht abgezogen und auf eine Glasplatte gebracht werden. Reine Farben, Spektren usw. lassen sich so wiedergeben, aber bei solchen Farben, deren Blättchensystem nahe der Oberfläche liegt, ist es nicht möglich, weil dieser Raum von dem Kollodium in Anspruch genommen wird. Einen Silberspiegel in enge Berührung mit der Gelatine zu bringen, hat denselben Nachteil.

Ich habe kürzlich einen Ersatz für den Quecksilberspiegel entdeckt, der gestattet, die Platten genau wie gewöhnliche Trockenplatten zu behandeln und zu verwenden.

Das Verfahren ist folgendes: Eine Glasplatte wird stark versilbert und dann mit einer dicken Lösung von Zelluloid in Amylacetat übergossen. Wenn dieser Firnis trocken ist, so bringt man die Platte unter Wasser; dieses dringt langsam unter den Zelluloidüberzug, hebt diesen vom Glase ab und *nimmt dabei das Silber mit.* Dieser biegsame Silberspiegel wird alsbald mit der Silberfläche nach unten auf eine nasse Lippmann-Platte gelegt, wo man ihn trocknen läßt, ein notgedrungen einigermaßen langsames Verfahren. Nach dem Trocknen steht die Silberfläche in optischem Kontakt mit der Gelatineschicht. Die Platte kann dann jederzeit in einer gewöhnlichen Kassette exponiert werden. Nach der Exposition zieht man die Zelluloidhaut von der Gelatine ab, wobei sie das Silber größtenteils mitnimmt, entwickelt die Platte und entfernt nach gründlichem Waschen die Silberüberreste mit einem feuchten Wattebausch.

Dieser Ersatz arbeitet vorzüglich bei allen Arten von Farben und erleichtert die praktische Ausübung des Verfahrens, außer im Laboratorium, wo eine geeignete Dunkelkammer die Anwendung des Quecksilberspiegels einfach macht. Eine besondere Erleichterung würde der Ersatz dem Photographen bringen, der seine Platten fertig kauft. In letzterem Falle würde der einzige Unterschied zwischen gewöhnlicher Photographie und Farbenphotographie in der längeren Exposition bei der zweiten Art und in der notwendigen Befestigung eines Prismas auf dem Bilde bestehen, sowie natürlich in der Unmöglichkeit, das Bild zu kopieren.

Eine Schwierigkeit, die sich als recht störend erwiesen hat, liegt darin, daß die besten Sensibilisatoren leicht beim langsamen Trocknen ihre Wirksamkeit verlieren. Erythrosin wirkt vollkommen; Pinacyanol und Pinaverdol versagen leicht. Vermutlich läßt sich diese Schwierigkeit durch andere Wahl von Sensibilisatoren beseitigen und durch eine solche Behandlung der Sensibilisatoren, daß ihnen das langsame Trocknen nicht schadet, oder vielleicht durch Auffindung eines poröseren Stoffes als Zelluloid, der in anderer Hinsicht dasselbe leistet und dabei schnelles Trocknen gestattet. Ich habe Kollodium versucht, aber gefunden, daß es sich nicht gut von der Gelatine abziehen läßt.

Dreifarben-Interferenzbilder.

Die Fähigkeit der Lippmann-Schicht, reine Spektralfarben leicht und sicher wiederzugeben, macht sie für die Anwendung auf

das vor einiger Zeit von mir veröffentlichte [21]) Dreifarbenverfahren geeignet. Für die Synthese der richtigen Wiedergabe der Dreifarben-Empfindungen wird spektral reines rotes, grünes und blaues Licht verlangt. Die Lippmann-Schicht bietet ein unerreichtes Mittel zu dessen Beschaffung.

Die angewandte Methode bestand darin, vor die Platte ein Filter mit undurchsichtigen Linien zu setzen, auf welchem die undurchsichtigen Streifen die doppelte Breite der durchsichtigen hatten. Die drei positiven Farbenaufnahmen wurden nacheinander mit dem passenden farbigen Licht projiziert und das Filter dabei jedesmal um die Breite eines durchsichtigen Streifens verschoben. Das Ergebnis war ähnlich wie beim Jolyschen Bild und bestand aus abwechselnden roten, grünen und blauen Linien.

Bei den ersten auf diese Weise hergestellten Bildern erhielt ich das farbige Licht aus dem Sonnenlicht mittels eines monochromatischen Beleuchtungsapparates, konnte aber keine ausreichende Reinheit und keine genügend kurze Expositionszeit erreichen. Bei den seither angestellten Versuchen hob ich die Berührung zwischen dem Linienfilter und der Platte auf, da hierdurch eine enge Lichtquelle erforderlich wurde, und brachte das Filter mit dem Dreifarben-Positiv in Berührung; ein Planar von feiner Auflösungskraft entwarf dann ein Bild des Filters und des Positivs. Am verwendbarsten fand ich als Lichtquellen die rote Kadmiumlinie $\lambda = 6439$ Å.-E., die grüne Magnesiumlinie $\lambda = 5170$ Å.-E. und die blaue Lithiumlinie $\lambda = 4602$ A.-E., welche ich auf die in einem späteren Abschnitt zu beschreibende Weise erhielt.

Die so hergestellten Dreifarben-Interferenzbilder sind sehr leuchtend und schön, besonders wenn mit Hydrochinon entwickelt und gebleicht worden ist; dann sind die Farbenkomponenten von praktisch idealer Reinheit. Ganz lange Expositionsdauern sind unnötig; sie belaufen sich unter den günstigsten Verhältnissen im ganzen auf 15—20 Minuten. Diese Zeit wird sich vermutlich wesentlich verringern lassen. Die Bilder lassen sich aber viel leichter und sicherer erhalten als die regelrechten Lippmann-Bilder und sind außerdem leuchtender. Sie bilden ein ausgezeichnetes Mittel zur Ausführung des Dreifarbenprinzipes und haben die interessante Eigenschaft, ihre Farbe der direkten Wirkung des Lichtes zu verdanken, und nicht Pigmenten oder farbigen Gläsern, wie die sonstigen Dreifarbenbilder. Überdies lassen sie sich unbegrenzt vervielfältigen.

Sensibilisatoren.

Im Verlaufe meiner Arbeit benutzte ich verschiedene Farben-Sensibilisatoren, je nach dem photographierten Spektralgebiet. Die Liste enthielt Erythrosin, Cyanin, Pinacyanol, Pinaverdol, Pinachrom, Isocol, Homocol und Dicyanin. Als Bäder benutzte ich wässerige Lösungen von der Konzentration $^1/_{100000}$ ohne Ammoniak, in der Emulsion ungefähr ein Kubikzentimeter alkoholischer Lösung von $^1/_{1000}$ auf 100 ccm Emulsion. Einige Beobachtungen über das Verhalten dieser Sensibilisatoren bei diesen sehr langsam arbeitenden Emulsionen sind von Interesse.

Im allgemeinen fand ich, daß gebadete Platten reiner und brillanter arbeiteten; zwei Sensibilisatoren, Isocol und Homocol, wirkten in der Emulsion sehr wenig. Ammoniak wurde nicht verwandt, weil es die Neigung hat, die Platten zu altern und damit das Korn stark zu vergrößern. Gebadete Platten waren jedoch für einen großen Teil der Arbeit ungeeignet, weil sich die sensibilisierende Wirkung, selbst bei langem Baden, nur auf eine kurze Strecke in die Schicht hinein erstreckt. Figur 10 zeigt einen Schnitt von einer Platte, die 15 Minuten lang in einer Homocol-Lösung von $^1/_{100000}$ gebadet worden war.

Für Grün sind alle diese Sensibilisatoren gut, mit Ausnahme von Cyanin, Dicyanin und Pinacyanol. Für Rot ist Pinacyanol weitaus der beste; die Wirkung von Cyanin erstreckt sich nicht tief genug, und die von Dicyanin ist zu schwach. Die große Schwierigkeit bestand in der Sensibilisierung für Hellblau. Bei gewöhnlichen Platten liegt bei vielen Sensibilisatoren leicht ein Minimum im Blaugrün in der Nähe von $\lambda = 5000$ Å-E. Bei diesen langsam arbeitenden Platten liegt diese Lücke im Blau. Das kommt daher, daß die natürliche Empfindlichkeit der Platten sich nur bis zum Violett erstreckt, während sie bei schnell arbeitenden Platten bis zum Blau reicht. Die absteigende Kurve der, beispielsweise durch Erythrosin hervorgerufenen, Grün-Empfindlichkeit trifft die absteigende Kurve der Eigen-Empfindlichkeit der Emulsion im einen Falle im Blau, im andern Falle im Blaugrün. Dies fand ich bestätigt, als ich die Menge des Sensibilisators stark herabsetzte: dabei zeigte sich die schwache Blau-Empfindlichkeit stärker als die hervorgerufene Empfindlichkeit im Blaugrün. Dieses Verhalten der Platten macht Kombinationen von Sensibilisatoren, wie Pinacyanol, Homocol und Pinaverdol,[22]) welche das Blaugrün bei gewöhnlichen Platten ausfüllen, hier unwirk-

sam. Ein Sensibilisator für Blau, der bei schnell arbeitenden Platten nicht gebraucht wird, ist bei den Lippmann-Platten tatsächlich erforderlich. Isocol war der einzige gefundene Sensibilisator, welcher eine lückenlose Sensibilisierung gab.

Was nun die Haltbarkeit der sensibilisierten Platten betrifft, so fand ich, daß sich die Platten mit Erythrosin-Cyanin-Emulsion oder mit Erythrosin-Pinacyanol-Emulsion gut hielten, wenigstens ein bis zwei Wochen lang. Gebadete Platten verloren ihre Empfindlichkeit sehr schnell. Mit Isocol gebadete Platten verloren ihre Empfindlichkeit in vier bis fünf Stunden; das macht sie nur für rasch ausgeführte Versuche verwendbar. Pinaverdol in der Emulsion verlor in einem Falle seine Wirksamkeit in vier Tagen. Emulsionen mit Pinacyanol und Pinaverdol trockneten langsam, wie die zur Verwendung mit Silber-Zelluloid-Spiegel hergestellten, und zeigten zuweilen einen vollständigen Verlust der Farbenempfindlichkeit.

Monochromatische Lichtquellen.

Beim Studium der Wiedergabe monochromatischen Lichtes und bei der Herstellung von Dreifarben-Interferenzbildern begegnete ich der Schwierigkeit, geeignete monochromatische Lichtquellen zu finden. Die Platten arbeiteten sehr langsam, und es wurden große Flächen beleuchtet; es waren somit Lichtquellen nötig, welche lange Zeit hindurch große Lichtmengen zu liefern vermochten. Viele der gewöhnlich verwendeten Quellen erwiesen sich als nutzlos, teils wegen der geringen ihnen innewohnenden Leuchtkraft, teils wegen ihrer zu geringen Lebensdauer. Hierzu gehörten der Funke, die Vakuumröhre, die Flamme, Lichtbögen zwischen leicht schmelzbaren Metallen. Ein weiteres Erfordernis bestand darin, daß die zur Verwendung gelangende Linie nicht so nahe bei anderen Linien liegen durfte, daß dadurch ihre Trennung mittels Absorptionsfilter unmöglich wurde; die Auflösung mit Hilfe eines Prismas verursachte nämlich einen zu großen Lichtverlust.

Ich stelle nachfolgend eine Liste der gefundenen Lichtquellen auf, welche die befriedigendsten Ergebnisse geliefert haben. Vielleicht kann sie auch einmal bei anderen Arbeiten von Nutzen sein, wo es auf große Intensität während langer Zeit ankommt. Die Liste ist keineswegs vollständig, weil ich die Suche abgebrochen habe, sobald ich für irgend eine Farbe eine befriedigende Quelle gefunden hatte. Wo sie erhältlich sind, bilden zweifellos die Quarzglaslampen

von Heraeus und der Quecksilberlichtbogen im Vakuum die besten Lichtquellen. Die offenen Bögen, welche ich hier untersucht habe, haben in der Regel größere Leuchtkraft und lassen sich leicht handhaben. Als negative Elektrode wurde durchweg Kohle verwandt.

Rot: Lithium, $\lambda = 6708$ Å.-E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

Kadmium, $\lambda = 6439$ A.-E. Kadmium brennt gewöhnlich mit dichtem braunen Dampf, der einen Kuchen von braunem Oxyd um die rasch abschmelzende Elektrode bildet. Das läßt sich vermeiden, wenn man das Kadmium in ein kupfernes Rohr einschmilzt. Die Kupferlinien treten mit den Kadmiumlinien zusammen auf, aber die rote Kadmiumlinie liegt weitab von den Kupferlinien. Am zweckmäßigsten ist eine Stromstärke von nicht mehr als 4 Ampère.

Orange: Lithium, $\lambda = 6103$ A.-E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

Gelb: Natrium, $\lambda = 5893$ A.-E. Natriumchlorid in einer Dochtkohle.

Grün: Thallium, $\lambda = 5360$ Å.-E. Metallisches Thallium in einer Dochtkohle.

Magnesium, $\lambda = 5182$ A.-E. Gepulvertes Magnesium in einer
$\lambda = 5172$ Å.-E. Dochtkohle.
$\lambda = 5167$ A.-E.

Silber, $\lambda = 5460$ A.-E.
$\lambda = 5209$ A.-E.

Silber in Stangen schmilzt in wenigen Sekunden; es brennt aber stetig und hell, wenn man einen dicken Draht in eine durchbohrte Kohle einführt. Ein Draht von 2 mm Durchmesser in einer 10 mm starken Kohle lieferte ausgezeichnete Ergebnisse.

Kadmium, $\lambda = 5086$ A.-E. Eine Legierung aus Zinn und Kadmium in einer Dochtkohle, 1 Gewichtsteil Kadmium auf 6 Gewichtsteile Zinn.

Blau: Lithium, $\lambda = 4602$ A.-E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

Lösungen verschiedener Anilinfarbstoffe trennten die meisten dieser Linien deutlich. Kupferchlorid erwies sich als nützlich, wenn ein Ende des Spektrums absorbiert werden sollte. Mit wachsender Konzentration erstreckt sich seine Absorption nach innen, behält aber immer eine scharfe Grenze. Man muß darauf achten, daß die

Temperatur der Lösung während des Gebrauches nicht steigt, weil dadurch eine Verbreiterung des Absorptionsgebietes verursacht werden würde.

Verschiedene Erscheinungen.

Lage der wiedergegebenen Wellenlänge im Verhältnis zur einfallenden.

Die Schichten zeigen im allgemeinen eine Neigung, beim Entwickeln und Waschen zusammenzuschrumpfen. Das beruht auf der teilweisen Löslichkeit der Gelatine und vielleicht auf dem Auswaschen unbeeinflußt gebliebenen Bromsilbers. Dadurch werden die Farben nach Blau hin verschoben. Diese Neigung ist viel ausgesprochener, wenn die Platten mit „Hypo" fixiert werden. Im größten Teil meiner Arbeiten verzichtete ich auf Fixieren, da Lehmann gefunden hat, daß die Bilder auch ohne dies vollkommen haltbar sind. Diese Verschiebung ist viel ausgeprägter bei reinen Farben als bei Mischfarben, weil die Zwischenräume zwischen den Blättchen freier von Niederschlag sind. Das zeigt sich deutlich, wenn man ein kontinuierliches Spektrum unter Verwendung eines ziemlich breiten Spaltes und daneben ein Linienspektrum photographiert: die Linien werden in einem Farbenton von merklich kürzerer Wellenlänge wiedergegeben. Macht man nun den Spalt so eng wie möglich und exponiert von neuem, so stimmen die Spektralfarben im Ton mit den monochromatischen Linien überein.

Dagegen quillt die Schicht durch Bleichen mit Quecksilberchlorid auf; die beiden Vorgänge, Fixieren und Bleichen, suchen daher einander in ihrer Wirkung aufzuheben.

Beim Arbeiten mit sehr dicken Schichten tritt oft ein vorgetäuschter „Doppler-Effekt" auf. Die Oberflächengebiete der Schicht werden stärker ausgewaschen als die tieferliegenden, und es erscheint daher eine diffuse Lichtbande auf der blauen Seite der scharfen Linie.

Charakteristische Kurve.

In der photographischen Platte ändert sich die Dichte im durchscheinenden Lichte nahezu proportional mit der Expositionszeit. Das kommt daher, daß der Silberniederschlag in logarithmischer Beziehung zur Expositionszeit steht, und weil die Zunahme

der Undurchlässigkeit eines absorbierenden Mediums gleichfalls einem solchen Gesetze folgt. Betrachtet man den Niederschlag in reflektiertem Lichte, so gilt diese Beziehung zwischen Exposition und Dichte nicht; die Beziehung wird dann logarithmisch statt linear. Der genaue Zusammenhang wird durch Absorption verwickelt; diese sucht nämlich die Erreichung des „Sättigungspunktes" zu beschleunigen. Eine weitere Verwicklung entsteht beim Lippmann-Verfahren mit sehr kurzen Expositionszeiten, weil die reflektierenden Teilchen notwendig eine gewisse Größe haben und einigermaßen dicht beieinanderliegen müssen, um eine regelmäßig reflektierende Fläche zu bilden. Das beobachtete ich an einer Platte, welche zur Hälfte hinter einem groben Gitter exponiert worden war, bei welchem die Linien $^2/_3$ der Fläche bedeckten. Der hinter dem Gitter liegende Teil wurde fast auf volle Expositionszeit belichtet, der nicht bedeckte Teil so lange, bis beide Teile, in Armlänge betrachtet (wobei die Linien nicht mehr zu sehen waren), genau von der gleichen Dichte zu sein schienen. Im reflektierten Lichte gesehen war der von der vollen Exposition nur teilweise getroffene Teil viel heller als der von der kürzeren Exposition vollständig getroffene.

Diese verschiedenen Effekte bewirken leider eine Verkürzung der Abstufungsreihe der Platte, denn das Auge ist für diesen Mangel bei farbigen Bildern empfindlicher als bei einfarbigen.

Verschiedene Entwicklungsgeschwindigkeiten für verschiedene Farben.

Beim Entwickeln von Dreifarbennegativen, wo alle drei Farben auf einer Platte sind, wurde beobachtet, daß die drei Bilder sich verschieden schnell entwickeln, obgleich die Expositionszeiten und die schließlichen Dichten genau proportioniert sind. Die Lippmann-Schicht zeigt den Effekt deutlich. Bei der Anfertigung von Dreifarben-Interferenzbildern fand ich, daß die Farben beträchtlich von der Entwicklungszeit abhängig waren. Bei kurzer Entwicklung herrschten Grün und Blau vor, bei längerer wurde Rot stärker; das schließliche Bild zeigte sich dabei aber immer, wenn die Expositionsdauer für Blau und Grün nicht verhältnismäßig zu lang war. Störungen infolge dieses Effekts konnten leicht vermieden werden, wenn die Entwicklungszeit konstant gehalten und die Expositionszeiten nach dieser Entwicklung bemessen wurden.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen.

Wiedergabe monochromatischen Lichtes.

Ein kleinerer Bromsilbergehalt, als gewöhnlich verwendet wird, gibt reineres reflektiertes Licht an der Lippmann-Schicht.

Eine Steigerung der Schichtdicke über etwa $^1/_{200}$ mm veranlaßt keine entsprechende Erhöhung der Reinheit, so lange Pyrogallussäure als Entwickler benutzt wird.

Die stehenden Wellen bilden sich durch die ganze Dicke der Schicht; daß keine Blättchen gebildet werden, beruht auf der Oberflächenwirkung des Entwicklers.

Andere Entwickler, wie Hydrochinon, entwickeln gleichmäßig durch die ganze Schicht. Bleicht man den bei ihrer Anwendung entstandenen Niederschlag, so erhält man Schichten, welche reinere reflektierte Farben geben, als man bisher erzielt hat, und deren Auflösungsvermögen mit der Schichtdicke zunimmt.

Mischfarben.

Mit Pyrogallussäure entwickelte Schichten sind wenig geeignet, komplexe Struktur wiederzugeben; die Helligkeitswerte werden aber gut gewahrt, wenn das Korn nicht zu fein oder die Expositionsdauer zu lang ist.

Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichen werden komplexe Strahlungen mit einer Treue wiedergegeben, die nur von der praktisch erreichbaren Schichtdicke abhängt. Dieses Auflösungsvermögen geht auf Kosten der Helligkeit.

Weiss.

Weiß wird bei der Wirkung weißen Lichtes auf ziemlich grobkörnige, streng isochromatische Emulsionen wiedergegeben.

Natürliche Objekte.

Die Farben natürlicher Objekte werden von solchen Emulsionen gut wiedergegeben, die sich zur Wiedergabe von Weiß und von Mischfarben eignen, die also etwas grobkörniger sind, als es für reine Farben am besten ist.

Bilder natürlicher Objekte lassen sich viel schwerer erhalten als solche reiner Farben, weil die Struktur der stehenden Wellen nur flach ist.

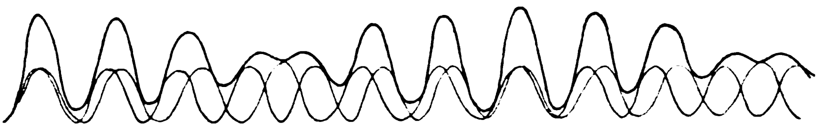
Ersatz für den Quecksilberspiegel.

Ich habe ein Mittel gefunden, eine reflektierende Silberfläche in optischen Kontakt mit der Schicht zu bringen, und bin dadurch imstande, ohne den Quecksilberspiegel fertig zu werden.

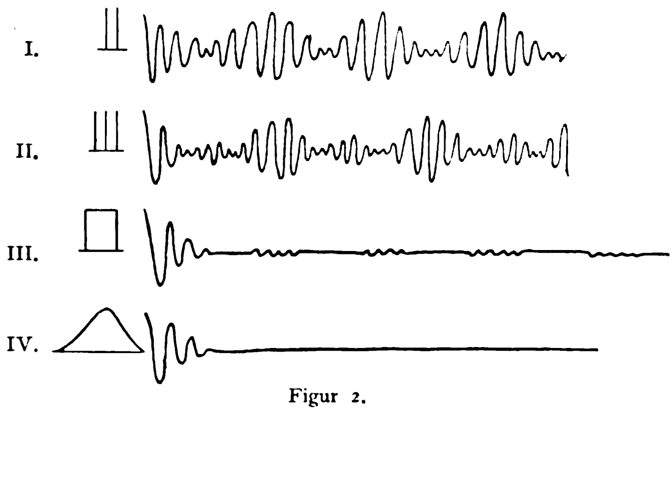
Dreifarben-Interferenzbilder.

Die Lippmann-Schicht ist vermöge ihrer Fähigkeit, reine Farben wiederzugeben, für die Verwendung bei der Dreifarbenphotographie sehr geeignet.

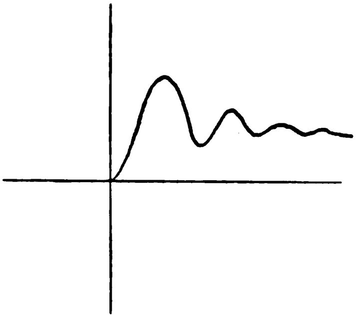
Zum Schlusse möchte ich meinem Vater, Frederic E. Ives, dafür danken, daß er seine reichen Erfahrungen, die er im Laufe seiner Lebensarbeit auf dem Gebiete der photographischen Verfahren erworben hat, stets bereitwillig in meinen Dienst gestellt hat. Ferner möchte ich Herrn Professor J. S. Ames für das freundliche Interesse danken, welches er dem Fortgange dieser Untersuchung entgegengebracht hat.



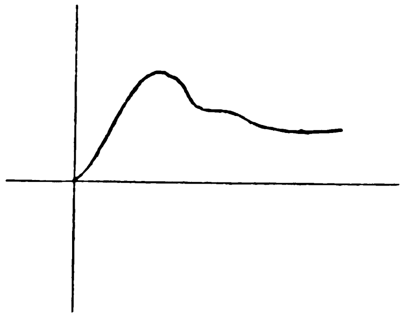
Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.



Figur 4.

Beschreibung der Figuren.

Figur 1. System stehender Wellen, durch zwei Wellenlängen hervorgerufen.

Figur 2. Helligkeitskurven für verschiedene Lichtquellen:

I. Zwei monochromatische Lichtquellen.

II. Drei monochromatische Lichtquellen.

III. Spektralbande mit scharfen Grenzen.

IV. Typus des Lichtspektrums der meisten natürlichen Objekte.

Figur 3. Stehende Wellen, gebildet von weißem Licht, das sich von Rot bis Blau erstreckt, wie solche von feinkörnigen Emulsionen wiedergegeben werden.

Figur 4. Stehende Wellen, gebildet von weißem Licht, das sich von Ultrarot bis Ultraviolett erstreckt, wie solche von grobkörnigen Emulsionen wiedergegeben werden.

Figur 5. Schnitt durch eine Schicht, die mit $\lambda = 5461$ Å.-E. belichtet und mit Pyrogallussäure entwickelt ist.

Figur 6. Eine Minute lang mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht.

Figur 7. Fünfzehn Minuten lang mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht.

Figur 8. Abgezogene und von beiden Seiten aus entwickelte Schicht.

Figur 9. Mit Hydrochinon entwickelte Schicht.

Figur 10. Gebadete Platte.

Figur 11. Weiß (kurze Exposition).

Figur 12. Vier Wellenlängen: $\lambda = 6439$ Å.-E., $\lambda = 5780$ Å.-E., $\lambda = 5461$ Å.-E., $\lambda = 5086$ Å.-E.

Figur 13. Heterogenes grünes Licht; Farbfilter aus Naphtholgrün.

Figur 14. I. Quecksilberbogen im Vakuum.

II. $\lambda = 5461$ Å.-E. in der Wiedergabe durch eine feinkörnige Schicht bei Entwicklung mit Pyrogallussäure.

III. Dasselbe, von der Glasseite gesehen.

IV, V, VI. Mit Hydrochinon entwickelte und gebleichte Schichten mit 50, 150 und 250 Blättchen.

Anmerkungen.

1) 1848. (D. Übers.)
2) Lehrbuch der Photochromie, 1868.
3) Rayleigh, Phil. Mag. (4) **26.** 256. 1888.
4) C. R. **112.** 274. 1891.
5) Journ. de Phys. **3.** 97. 1894.
6) Wied. Ann. **69.** 488. 1899.
7) Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren, 1898.
8) Die Photographie in natürlichen Farben, 1894.
9) Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie, **1.** 1906.
10) Eine historische Übersicht über die Entwicklung des Verfahrens findet sich bei B. Donath, Die Grundlagen der Farbenphotographie, 1906.
11) Etwa 7,6 × 7,6 cm. (D. Übers.)
12) Etwa 5,1 × 5,1 cm. (D. Übers.)
13) Astrophys. Journ., Mai 1900.
14) Diese Zeitschrift, Juli 1907.
15) Etwa 7,6 × 7,6 cm. (D. Übers.)
16) 4,23 mm. (D. Übers.)
17) Michelson, Phil. Mag. **31.** 338; **34.** 280.
18) Wied. Ann. **57.** 533. 1896.
19) 1 *inch* = 25,4 mm; also kamen etwa 4 Linien auf 1 mm. (D. Übers.)
20) Darstellung der natürlichen Farben durch Photographie, 1894.
21) Phys. Rev., Jan. 1907, S. 103.
22) R. J. Wallace, Astrophys. Journ., Dez. 1907.

Johns Hopkins University, im März 1908.

(Eingegangen am 20. März 1908.)

Teleobjektive mit unveränderlicher Brennweite.

Von K. Martin in Rathenow.

Mit 7 Figuren.

Etwa 1 Jahr nach dem Bekanntwerden des Busch Bis-Telar F : 9 [1]) machte M. v. Rohr in der Photograph. Korrespondenz 1906, S. 269 die überraschende Mitteilung von einem bis dahin unbekannt gebliebenen dialytischen Objektiv Prof. Petzvals. Noch mehr erstaunt war ich über die Bemerkung, daß dieses vor vielen Jahrzehnten konstruierte Objektiv in seinen wesentlichen äußeren Krümmungen mit dem Bis-Telar eine auffallende Übereinstimmung zeigte. Offenbar war Petzval — wie ich selber viel später — zu der Erkenntnis

gekommen, daß die Fehler in schräg zur Achse geneigten Strahlenbüscheln bei Teleobjektiven nur dann zu beheben sind, wenn man den beiden Bestandteilen des Objektives, der positiven sowohl wie der negativen Komponente, eine meniskenförmige Gestalt gibt und ihre Hohlflächen einander zuwendet.

Es mag dahingestellt bleiben, ob Petzval bei der Errechnung seines Dialyten von dem Gedanken geleitet wurde, ein Objektiv mit relativ kurzer Schnittweite (Kameraauszug) zu schaffen, obwohl ihm dieser Vorteil bei Fernrohrobjektiven bekannt war und wichtig schien; wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, daß er — nachdem er die Unmöglichkeit der anastigmatischen Bildfeldebnung bei gewöhnlichen Objektiven festgestellt hatte oder besser gesagt, festgestellt zu haben glaubte, nun auf einem anderen Wege sein Ziel zu erreichen versuchte. In der Tat ist die nach Petzval benannte Bedingung zur Herbeiführung eines ebenen Bildfeldes bei dem von M. v. Rohr veröffentlichen Dialyten recht gut erfüllt, und so zeigen denn auch die in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1907, S. 4 dargestellten Bildfeldkurven einen recht befriedigenden Verlauf, wenn man dabei berücksichtigt, daß die sphärische Korrektion neben der Erfüllung der Sinus-Bedingung für die beträchtliche Öffnung von F : 5,2 durchgeführt ist.

Wenn nun auch der Petzvalsche Dialyt seiner großen Linsendurchmesser und seines beträchtlichen Scheitelabstandes wegen für längere Brennweiten wenig geeignet ist, so zeigte er immerhin, daß es möglich ist, ein Teleobjektiv für erheblich größere Öffnungsverhältnisse zu korrigieren als uns dies mit dem Bis-Telar F : 9 gelungen war. Und diese Erkenntnis, sowie die mehrfachen Anregungen aus der Praxis veranlaßten uns schließlich, die Herausgabe einer lichtstärkeren Bis-Telar-Serie ins Auge zu fassen.

Eine größere Lichtstärke als F : 7 zugrunde zu legen erschien uns aus dem schon oben angegebenen Grunde nicht ratsam, um nämlich bei den ziemlich langen Brennweiten — die für ein Teleobjektiv nur in Frage kommen — nicht übermäßig große Linsendurchmesser zu erhalten. Überdies genügt die Öffnung F : 7 selbst für die schnellsten, praktisch vorkommenden Momentaufnahmen.

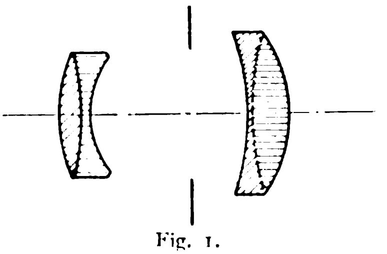


Fig. 1.

Die neue Bis-Telar-Serie (Fig. 1), die also fast doppelt so licht-

stark ist wie die ältere, wird vorläufig in folgenden Größen hergestellt: Brennweite 200 mm (6 × 9), 270 mm (9 × 12), 340 mm

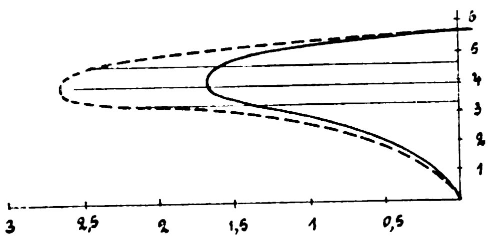


Fig. 2a.

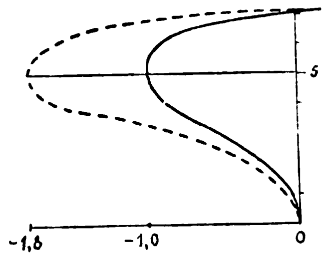


Fig. 2b.

(10 × 15), 400 mm (13 × 18) und 550 mm (18 × 24); der Kameraauszug beträgt 105 mm, bzw. 140 mm, bzw. 190 mm, bzw. 210 mm, bzw. 290 mm.

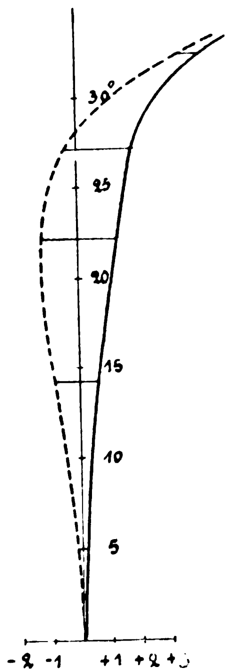


Fig. 3a.

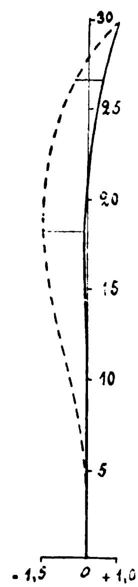


Fig. 3b.

Um einen Vergleich zu ermöglichen bezüglich des Korrektionszustandes der beiden Serien, habe ich ihre Fehlerdiagramme nach der bekannten von Rohrschen Methode [2]) nebeneinander gestellt,

und zwar beziehen sich die mit dem Index *a* versehenen Kurven auf das ältere, die mit *b* bezeichneten auf das neue Bis-Telar. Fig. 2a und 2b zeigen die Zonen der sphärischen Abweichung und Sinus-Bedingung; wie man sieht, sind die Fehler der neuen Serie trotz größerer Öffnung noch beträchtlich vermindert gegenüber der älteren. Astigmatismus und Bildwölbung sind in Fig. 3a und 3b dargestellt, und zwar — abweichend von der von Rohrschen Methode —

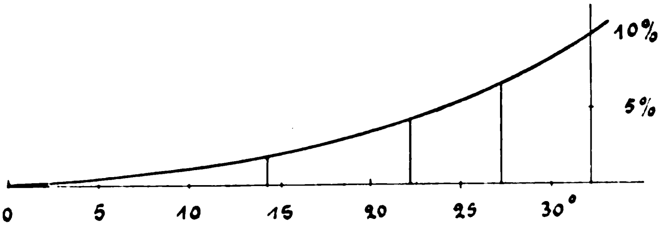


Fig. 4a.

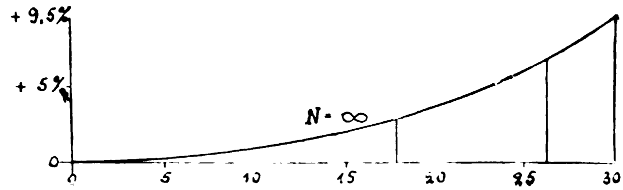


Fig. 4b.

für die halben bildseitigen Winkel, weil mir dies beim Teleobjektiv richtiger erscheint; auch bei diesen Fehlern zeigt sich eine merkliche Verbesserung im Vergleich zur alten Serie. Der allgemein bei Teleobjektiven vorhandene Verzeichnungsfehler ist in Fig. 4a und 4b zur Darstellung gebracht, ebenfalls für bildseitige halbe Winkel.

Anmerkungen.

1) S. Ztschr. f. wiss. Phot. **1906.** 117.
2) M. v. Rohr, Theorie und Geschichte des photogr. Objektives, Berlin 1899.

(Eingegangen am 4. September 1908.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Arthur Schuster. Einführung in die theoretische Optik. Übersetzt von Heinrich Konen. 413 S. mit 2 Tafeln und 185 Figuren im Text. B. G. Teubner, Leipzig 1907. M. 12,—.

Die im Jahre 1904 erschienene englische Originalausgabe des vorliegenden vortrefflichen Werkes ist von Seiten zahlreicher berufener Fachgenossen so eingehend besprochen und gewürdigt worden, daß die Anzeige der Übersetzung, soweit der Inhalt in Frage kommt, sich darauf beschränken darf, die Grundtendenz des Buches und die Stoffanordnung kurz anzudeuten. Nach Ansicht des Verf. ist das System von Differentialgleichungen, das die sogen. elektromagnetische Lichttheorie bildet, keineswegs als eine für den Ausbau einer theoretischen Optik zureichende Grundlage anzusehen, und der Autor wendet sich mit Energie und wohl auch mit Recht gegen die „Schule ausweichender Philosophie", die eine nähere Ergründung der mechanischen Eigenschaften des Äthers und der Natur elektrischer Verschiebungen als in das Gebiet uferloser Hypothesen gehörend ansieht. Da die elektromagnetische Lichttheorie zurzeit noch einer physikalischen Interpretation, die der mechanisch-elastischen Grundlage der Undulationstheorie entspräche, entbehren muß, hält der Verf. es für dringend notwendig, das Studium der theoretischen Optik auf einer sehr eingehenden Darstellung der Wellenausbreitung in Medien zu basieren, deren mechanische Eigenschaften genau bekannt sind. Dementsprechend umfassen die ersten Kapitel des vorliegenden Werkes die Lehre von der periodischen Bewegung, sowie die Kinematik und Kinetik der Wellenbewegung. Hieran schließen sich Besprechungen über die Natur und die Ausbreitung des Lichtes, Abschnitte über die Interferenz- und Beugungsphänomene, über die Theorie der optischen Instrumente und über Kristalloptik. Während dieser erste Teil des Buches relativ elementar gehalten ist, soll die zweite Hälfte eine Einführung in die höheren Zweige der theoretischen Optik darstellen, die nicht sowohl ein vollständiges Lehrbuch, als vielmehr die Grundzüge des Lehrgebietes repräsentieren und zu dem Studium wichtiger Originalarbeiten vorbereiten soll. Dieser Absicht entsprechend bringt das Werk vornehmlich Ausführungen, die in gleich einfacher und übersichtlicher Form nicht in Originalschriften enthalten sind, sowie ferner Dinge, die überhaupt bisher nicht publiziert wurden. Die einzelnen Kapitel behandeln die Lichttheorien, Dispersion, Absorption, Rotation, die Übertragung der Energie und die Natur des Lichtes. — Die Übersetzung ist mit größter Sorgfalt ausgeführt worden; dabei wurde der Text neuen Forschungsergebnissen bzw. bei der Besprechung der englischen Ausgabe geäußerten Wünschen entsprechend unter Mitwirkung des Verf. an zahlreichen Stellen geändert oder erweitert. — Wenn auch der Verf. betont, daß das vorliegende Werk in erster Linie ein Lehrbuch für den Anfänger darstellen soll, so möchte der Bericht-

erstatter doch hinzufügen, daß auch der fortgeschrittene Physiker und Physikochemiker aus der Fülle des Gebotenen reichste Anregung und Aufklärung schöpfen wird; des Verf. glänzende Fähigkeit, schwierige Dinge in origineller und leicht faßlicher Weise zu behandeln, ist ja aus seinen Arbeiten über die Leistungen spektroskopischer Apparate u. a. allgemein bekannt. Karl Schaum.

Ferd. Meisel. Elemente der geometrischen Optik. 294 S. mit 157 Abbild. im Text. Max Jänecke, Hannover 1908. (69. Band der Bibliothek der gesamten Technik.) M. 4,—.

Für Studierende oder für Praktiker, die ohne gründliche mathematisch-physikalische Vorbildung sich mit optischen Instrumenten (Mikroskop, Fernrohr, Spektroskop, Kamera oder dergl.) vertraut machen wollen, bietet das vorliegende, klar und sachgemäß geschriebene Werkchen eine willkommene Einführung in die grundlegenden Lehren der Optik. Die Fundamentalbegriffe werden scharf präzisiert und die wichtigsten Gesetze auf elementarem Wege abgeleitet. Die Hauptabschnitte behandeln die Reflexion, die Brechung, die Dispersion und die Theorie von Fernrohr und Mikroskop. Nicht nur dem Lernenden, sondern auch dem Lehrenden sei das recht zweckmäßige Buch, in dem auch mit manchem verbreiteten Irrtum aufgeräumt wird, bestens empfohlen. Karl Schaum.

Moritz von Rohr. Die binokularen Instrumente. 223 S. mit 90 Textfiguren. J. Springer, Berlin 1907. M. 6,—.

Das interessante und reichhaltige Werk verfolgt einen doppelten Zweck; einmal sollen durch eine quellenmäßige Darstellung der Entwicklung der binokularen Instrumente die Prioritätsrechte älterer Forscher gewahrt werden; sodann will der Verf. der stereoskopischen Beobachtungsmethode zu gerechterer Würdigung verhelfen, indem er mit Nachdruck auf die oft vergessene Tatsache hinweist, daß alle, für subjektiven Gebrauch bestimmten optischen Instrumente für binokulare Beobachtung eingerichtet werden können und in dieser Ausführungsform unter gewissen Bedingungen den uniokularen Apparaten weit überlegen sind. Angesichts der niedrigen Bewertung, die der Stereoskopie auch in den Kreisen der Naturwissenschafter zuteil wird, erscheint dieser Mahnruf sehr am Platze; vielleicht wird durch des Verf.s schönes Buch auch die bisher sehr geringe Neigung gefördert, physikalische, mineralogische, biologische usw. Forschungs- und Unterrichtsobjekte in Büchern und Abhandlungen in Form von stereoskopischen Aufnahmen zu reproduzieren. Karl Schaum.

Fr. Welleba. Anleitung zur Mikroskopie und Mikrophotographie für Anfänger. 78 S. mit 70 Abbild. und 7 Tab. A. Pichler, Wien 1907.

Ein für den Anfänger bestimmter, ganz elementar gehaltener Wegweiser. Karl Schaum.

Georg Abelsdorff. Das Auge des Menschen und seine Gesundheitspflege. 90 S. mit 15 Abbild. B. G. Teubner, Leipzig 1907. (149. Bd.: „Aus Natur und Geisteswelt".)

Das aus Volkshochschulvorträgen entstandene Büchlein wendet sich an weiteste Kreise; der Schwerpunkt der klar und anregend gehaltenen Ausführungen liegt in den Erörterungen über die Hygiene des Auges, unter denen den Leser unserer Zeitschrift besonders der Abschnitt über künstliche Beleuchtung und ihre Nachteile interessieren wird. Für jeden Naturwissenschafter sind ferner die Kapitel über Anatomie und Physiologie des Sehorgans recht wertvoll. Karl Schaum.

F. Schmidt. Kompendium der praktischen Photographie. 11. Aufl. 409 S. mit zahlreichen Abbild. u. Tafeln. O. Nemnich, Leipzig 1908.

Die Neubearbeitung des allbekannten und beliebten Kompendiums ist durch Abschnitte über Farbenphotographie, Katatypie, Ozobromdruck u. a., über lichtempfindlich präparierte Stoffe und Holz, Synopapiere usw. bereichert worden. Die beigegebenen Tafeln sind von großer Schönheit, besonders die Vierfarbenätzungen nach Lumière-Aufnahmen. Karl Schaum.

J. F. Schmid. Das Photographieren. Ein Ratgeber für Amateure und Fachphotographen. 2. Aufl., neu bearbeitet von Richard Herget. 463 S. mit 123 Abb., 6 Tab. u. 1 Farbendruck. M. 6,—.

Die Beschreibung der Apparate, der Dunkelkammer und der Objektive, die Schilderung der Negativ- und Positivverfahren, der Verwertung photographischer Rückstände usw. sind sachgemäß und vollständig; der Verf. macht aber gar zu reichlichen Gebrauch von chemischen Formeln, die oft nicht auf den ersten Blick zu entziffern oder gar unrichtig sind, wie z. B. $HNH_4CO_3NH_4CO_2NH_2$ bzw. $Ca(ClO_2)CaCl_2(OH)_2$. Karl Schaum.

E. König. Die Autochrom-Photographie. 60 S. G. Schmidt, Berlin 1908. (Bd. 23 der „Photographischen Bibliothek".) M. 1,20.

Nach einer allgemeinen Ausführung über Dreifarbenphotographie werden Fabrikation und Eigenschaften der Autochromplatte sowie ihre Verarbeitung eingehend geschildert; daß dabei nicht nur die einzelnen Manipulationen, sondern auch die Mißerfolge und deren Ursachen gründlich erörtert werden, ist sehr dankenswert und wird bei dem großen Interesse, das man mit Recht dem schönen Lumière-Verfahren entgegenbringt, dem Buch weiteste Verbreitung sichern. Karl Schaum.

Albert Höchheimer. Der Gummi- und Kohledruck. 64 S. Selbstverlag, Feldkirchen-München.

Vorschriften und Rezepte unter besonderer Berücksichtigung der von Höchheimer & Co. fabrizierten Papiere. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band. 1908. Heft 12.

Die Theorie der alkalischen Entwicklung nebst Bemerkungen über die Affinität gewisser reduzierender Agenzien.

Von S. E. Sheppard.

Mit 4 Figuren.

(Aus dem Trans. of the Chem. Soc., Bd. 89).

(Aus dem Englischen übersetzt von W. Gebhardt.)

Folgende Mitteilung handelt von den Reaktionen zwischen Hydroxylamin, Wasserstoffsuperoxyd und gewissen reduzierenden organischen Agenzien einerseits und Silbersalzen, besonders von dem emulgierten Silberbromid photographischer Platten andererseits. Sie handelt also von der Theorie der alkalischen Entwicklung, die nach Abney[1]) zuerst von Russell im Jahre 1862 eingeführt wurde und jetzt allgemein in der Praxis angewandt wird. Die Untersuchung mag aus Zweckmäßigkeitsgründen in zwei Teile eingeteilt werden; der erste handelt von der Natur und der Stöchiometrie der einschlägigen chemischen Reaktionen, der zweite von der Statik und der Dynamik der Entwicklung mit diesen Agenzien. Viele einzelne Angaben und Resultate sind von besonderer Bedeutung für die Photographie und werden daher an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Teil I.

Die Reaktionen zwischen Hydroxylamin bzw. Wasserstoffsuperoxyd mit Silbersalzen, nebst einigen Bemerkungen über die Reaktionen organischer Entwickler.

Abgesehen von dem Eisenentwickler ist unsere Kenntnis von der Stöchiometrie der gebräuchlichen organischen und anorganischen reduzierenden Mitteln eine sehr schlechte, ebenso von ihren Oxydationsprodukten, so daß eine genaue Übersicht über die Entwicklung unmöglich ist.[2])

Wir kennen gegenwärtig folgende Methoden und Resultate: Reeb gibt das reduzierende Agens zu einer Lösung von Silber-

oxyd in Alkalisulfit und berechnet aus dem reduzierten Silber und der ursprünglich angewandten Menge des Reduktionsmittel die reduzierende Kraft. Hurter und Diffield[3]) bestimmten durch einen ähnlichen Prozeß mit ammoniakalischem Silbernitrat die reduzierende Kraft von Pyrogallol. Sie schließen, daß ein Molekül Pyrogallol vier Atome Silber aus einer Verbindung zum freien Zustande reduziert, aber die Reaktion kann mit festem Silbersalz einen möglicherweise ganz anderen Verlauf nehmen, und das ist in der Tat der Fall, wie gezeigt wird.

Andresen, dessen Resultate später mitgeteilt werden,[4]) verbessert die früheren Methoden, indem er den alkalischen Entwickler zum Überschuß von reinem gefällten Silberbromid fügt und das reduzierte Silber bestimmt; aber es wird noch ohne genügende Prüfung angenommen, daß das Reduktionsmittel vollständig oxydiert ist. Auf Grund der früher[5]) erwähnten Analogie, die zwischen der Struktur von organischen Reduktionsmitteln und den unorganischen Substanzen Hydrazin, Hydroxylamin und H_2O_2 besteht, sind die Reaktionen der beiden letzteren quantitativ studiert worden.

Hydroxylamin und Silbersalze.

Das Hydroxylamin wurde nach der Methode von Jones und Carpenter[6]) bestimmt. Das Hydroxylamin wird unter gewissen Vorsichtsmaßregeln zu einer siedenden Kupferlösung gefügt, das so entstandene Kupferoxydul mit einer Ferrisalzlösung behandelt und das entstandene Ferrosalz mit Kaliumpermanganat titriert. Die Methode war bequem und zuverlässig. Bei allen folgenden Versuchen wurde aus heißem 98 $^0/_0$igen Alkohol kristallisiertes Hydroxylamin angewandt, und die Analyse des Chlors und des Hydroxylamins ergab, daß es rein war. Auf gewöhnlichem Wege gefälltes Silberbromid wird schnell durch alkalisches Hydroxylamin reduziert, gleichgültig, ob es dem Lichte ausgesetzt wird oder nicht. Die Bestimmungen wurden im roten Lichte einer Dunkelkammer ausgeführt, obgleich diese Vorsichtsmaßregel höchstwahrscheinlich überflüssig ist. Das Silberbromid wurde als feiner Niederschlag beim Hinzufügen einer Silbernitratlösung zu Kaliumbromid erhalten. Die folgenden Faktoren wurden verändert: Der Überschuß von Bromid-Ionen, die Konzentration von Hydroxylamin, der Gehalt von Alkali und die Gesamtmenge des festen Salzes. Als die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde das Alkali gerade mit normaler Schwefelsäure

neutralisiert, die Lösung durch Abgießen getrennt und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Dieses Waschwasser wurde zu der Lösung gefügt und das Ganze auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Das Silber im Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und mit $n/10$ sulfocyansaurem Kalium titriert. Eine wahrscheinliche Fehlerquelle ist die spontane Zersetzung alkoholischer Hydroxylaminlösungen[7]), besonders bei Gegenwart von feinverteiltem Silber[8]), aber Kontrollversuche mit reduziertem Silber zeigten, daß der Fehler weniger als 0,5 % für die Dauer und die übrigen Bedingungen der Experimente des Verfahrens betrug. Die Resultate sind folgende:

Tabelle I.

Konzentration von NH_2OH, HCl	Konzentration von Alkali	Relative Werte von AgBr und Br′	Gramme Silber pro Gramm-Mol. NH_2OH
0,7020 in 100 cm^3 = 0,10 *n*	25 cm^3 *n* NaOH 0,40 *n*	5 cm^3 *n* $AgNO_3$ + 10 cm^3 *n* KBr	127,0
0,7020 in 100 cm^3 = 0,10 *n*	50 cm^3 *n* NaOH 0.80 *n*	3,9 cm^3 *n* $AgNO_3$ + HBr gefällt u. gewaschen	104,2
0,7028 in 100 cm^3 = 0,10 *n*	0,20 *n*	3,9 cm^3 *n* $AgNO_3$ + 5 cm^3 *n* KBr	110,0
0,7028 in 100 cm^3 = 0,10 *n*	0,20 *n*	3,9 cm^3 *n* $AgNO_3$ + 5 cm *n* KBr	109,2
0,7028 in 100 cm^3 = 0,10 *n*	0,20 *n*	2,9 cm^3 *n* $AgNO_3$ + 5 cm^3 *n* KBr	109,1
0,3503 in 200 cm^3 = 0,025 *n*	0,05 *n*	2,0 cm^3 *n* $AgNO_3$ + 3 cm^3 *n* KBr	105,8

Die Resultate stimmen sehr gut mit der Reaktion $2\,NH_2OH + 2\,AgBr = 2\,Ag + N_2 + 2\,HBr + 2\,H_2O$ überein, die 108 g Silber pro Grammolekül Hydroxylamin geben würde; aber das Experiment, das bei der schließlichen Konzentration von nur $n/80$ Hydroxylamin 127 g Silber ergab, weist auf eine weitere Reaktion bei größerer Verdünnung hin. Um dies zu beweisen, wurde Hydroxylamin zu einer heißen ammoniakalischen Silbernitratlösung hinzugefügt; dies geschah mit einer Pipette genau wie bei der Kupferreduktion. So wurde gefunden, daß 0,0438 g salzsaures Hydroxylamin 0,1300 g Silber erzeugte, also 206 g Silber pro Grammolekül des Reduktionsmittels, so daß die Reaktion $2\,NH_2OH + 2\,Ag_2O$ annähernd erreicht ist.

Hydroxylamin und Silberoxyd in Sulfitlösung.

Vorläufige Versuche zeigten, daß Silbersulfitlösungen unterhalb 30° in Gegenwart von reduziertem Silber ziemlich häufig waren.

Die Reaktion mit Hydroxylamin ist langsam, aber sie kann durch Hinzufügen von überschüssigem Alkali und einer Spur reduziertem Silbers beschleunigt werden. Zwei Bestimmungen ergaben:

a) 0,236 g Silber auf 0,3515 g salzsaures Hydroxylamin, d. h. 188 g pro Grammolekül Hydroxylamin.

b) 0,1795 g Silber auf 0,702 g Hydroxylamin, d. h. 178 g pro Grammolekül Hydroxylamin.

Infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte die Bedingung großer Verdünnung nicht streng erfüllt sein. In einem weiteren Experiment wurde das Hydroxylamin tropfenweise in eine mechanisch umgerührte Sulfitlösung in einem solchen Verhältnis gegeben, daß die Reaktion 4 Stunden in Anspruch nahm.

Dies ergab:

c) 0,2140 g Silber auf 0,7020 g salzsaures Hydroxylamin, d. h. 212 g Silber pro Grammolekül Hyoroxylamin.

Es scheint also, daß bei großer Verdünnung die Reaktion $2 NH_2OH + 2 Ag_2O = 4 Ag + N_2O + 3 H_2O$ ist und daß weder die von Hurter und Diffield noch die von Reeb angegebene Methode für die Bestimmung der reduzierenden Kraft von Entwicklern zuverlässig ist.

Theorie der Reaktionen.

Die reduzierende Wirkung von freiem Hydroxylamin wird sehr gesteigert durch die Gegenwart von Alkali. Jenes ist in der Tat ein amphoterer Elektrolyt, der sowohl H- wie OH-Ionen bildet,[9]) es reagiert also mit Säuren als Base, und seine Salze sind dann beträchtlich hydrolysiert, während es sich gegen starke Basen wie eine sehr schwache Säure verhält. Die beiden Stufen, in denen die Oxydation von Hydroxylamin vor sich geht, kann auf seine Funktion als zweibasische Säure zurückgeführt werden. In mäßigen Verdünnungen gibt die Abspaltung des ersten H-Atoms das Ion NH_2O'; dieses reagiert nach der Gleichung $2 NH_2O' + 2 Ag^{\cdot} = 2 Ag + N_2 + 2 H_2O$, während in größerer Lösung das zweiwertige Ion NHO'' gebildet wird und die Oxydation $2 NHO'' + 4 Ag^{\cdot} = 4 Ag + N_2O + H_2O$ gibt.

Die Verbindung der entladenen Ionen — NH_2O und $:NHO$ scheint in leicht erkennbarer Weise genügend die Oxydation von Hydroxylamin durch Cu- und Ag-Salze zu erklären; sein Verhalten bei ist beiden ziemlich dasselbe.

Die Wirkung von Gelatine.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß mit Gelatine emulgiertes Silberbromid anders reagiert als das gewöhnliche Silberbromid; aber es wurden doch Kontrollversuche mit Trockenplatten gemacht. Mehrere Platten wurden stark exponiert und in alkalischem Hydroxylamin entwickelt. Das unoxydierte Hydroxylamin wurde bestimmt, und nachdem die Dichte photometrisch gemessen war, wurde das Silber in der früher beschriebenen Weise bestimmt.[10])

Die Resultate waren folgende:

Plattengröße in cm^2	Dichte D (Mittelwert)	Silber in Grammen	NH_2OH, HCl gefunden	Gramme Silber pro Gramm-Mol. NH_2OH	P = Silber in Grammen pro 100 cm^2 für die Dichte $D = 1,0$
5 × 87,2	3,01	0,139	0,0935	103,2	0,0103
5 × 87,2	3,21	0,145	0,0972	104,0	1,0104

Also reduziert bei der Entwicklung ein Molekül Hydroxylamin ein Molekül Silberbromid, während die Deckkraft des reduzierten Silbers dieselbe ist wie für Eisenoxalat für das P = 0,0103 gefunden wurde.

Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung und Silberbromid.

Das Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Titrieren mit Permanganat in saurer Lösung bestimmt; es wurde Essigsäure angewandt, wie Ramsay[11]) empfiehlt, um die bei Schwefelsäure auftretenden Abweichungen zu vermeiden, die von der Bildung von Überschwefelsäure herrühren. Für die ursprüngliche Superoxydlösung ergeben sich folgende Resultate:

Beim Titrieren mit $n/10$ Permanganat in essigsaurer Lösung, 0,0344 g Superoxyd pro cm^3 bei $n/10$ Permanganat in schwefelsaurer Lösung, 0,0347 g; und bei $n/100$ Permanganat in Essigsäure, 0,0342 g pro cm^3. Es ergab sich als notwendig, ein wenig Mangansulfat hinzuzufügen, um die Reaktion hervorzurufen.

Die Hauptschwierigkeit beim Verfolgen der Reaktion zwischen H_2O_2 und Silbersalzen besteht in der katalytischen Zerlegung des Superoxyds, besonders in alkalischer Lösung, durch fein verteiltes Silber. Um diesem Umstand soweit wie möglich Rechnung zu tragen, wurde eine genaue 'gleiche Lösung von H_2O_2, wie sie zu

der Reaktion auf Silberbromid verwendet war, während derselben Zeit mit einer Menge Silber, die ungefähr die Hälfte von dem schließlich reduzierten Silber ausmachte, behandelt. Die Resultate sind angegeben als „Silberkorrektion“. Bei der Reaktion mit Silberbromid wurde das alkalische Superoxyd zu einer Lösung von diesem gegeben und sowohl das Silber und das Superoxyd am Ende der Reaktion bestimmt. Die Resultate waren:

a) 0,0218 g Superoxyd gaben 0,0550 g Silber oder 86 g Silber pro Grammolekül Superoxyd. Mit einer „Silberkorrektion“ gleich 15,1 g wird dies 97 g Silber pro Grammolekül Superoxyd.

b) 0,1485 g Superoxyd gaben 0,4126 g Silber. Mit einer „Silberkorrektion“ = 9,4 g gibt dies 103,9 g Silber pro Grammolekül Superoxyd.

c) 0,162 g Superoxyd gaben 0,4830 g Silber. Mit einer „Silberkorrektion“ von 9.4 g. gibt dies 110,6 g Silber pro Grammmolekül Superoxyd.

Diese Resultate liegen dem Werte 108 g Silber genügend nahe, um zu zeigen, daß äquimolekulare Mengen reagieren, aber die vollständige Reaktionsgleichung bleibt unentschieden. Bei diesen Versuchen betrug die Konzentration von Superoxyd gegen $n/10$ bis $n/5$; mit Alkali war das Verhältnis vier Moleküle auf ein Molekül Superoxyd. Diese Substanz verhält sich in Lösung wie eine schwache Säure; sie bildet mit starken Basen Salze, die sehr beträchtlich hydrolytisch gespalten sind.[12])

Wenn wir das nach der Gleichung $HO_2H + NaOH \rightleftharpoons NaO_2H + H_2O$ gebildete einwertige Anion O_2H' betrachten, so würde die Zwischenreaktion mit Silber $O_2H' + Ag^{\cdot} = Ag + O_2H$ sein, die Komplexe $-O_2H$ verbinden sich dann nach dem Schema

$$-O_2H + O_2H = 2O_2 + H_2$$

oder kurz

$$2O_2H' + 2Ag^{\cdot} = 2Ag + 2O_2 + H_2,$$

d. h. es würde **ein** Volumen Wasserstoff auf **zwei** Volumen Sauerstoff kommen. Um dies zu beweisen, wurde das entwickelte Gas aufgefangen und analysiert. Die Mengen Wasserstoff variierten von 2—5 %, der Rückstand war Sauerstoff; es zeigte sich so wenigstens, daß sich H_2 entwickelt hatte, aber das Verhältnis wurde wahrscheinlich durch den von der katalytischen Zersetzung und der Reaktion $O_2'' + 2Ag^{\cdot} = O_2 + 2Ag$ herrührenden Sauerstoff getrübt (vgl. Hydroxylamin).

Seit Thénards Versuchen[13]) ist die Zerlegung von Superoxyd durch Silberverbindungen in ausgedehnter Weise erforscht worden, aber die Resultate sind ungenau und widersprechen sich sogar.

Berthelot[14]) vermutet, daß ein Superoxyd von Silber gebildet wird, E. Mulder schlägt als typisches Schema $2(HO.OH) + Ag_2O = 2(HO.OAg) + H_2O = Ag_2O + H_2O + O_2$ vor, während Kastle und Loewenhardt[15]) annehmen, daß komplexe Additionsprodukte gebildet werden; aber alle stimmen darin überein, daß die Zwischenprodukte in Wasser, Sauerstoff und das ursprüngliche Silbersalz zerfallen. Baeyer und Villiger[16]) stimmen nicht mit Berthelots Schlüssen überein, da sie finden, daß sich kein Zwischenoxyd bildet und auch daß mehr Sauerstoff entwickelt wird, als durch einfache katalytische Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds freigemacht werden kann. Es bietet sich also keine Erklärung hinsichtlich des Einflusses von Alkali bei der Reduktion mit Superoxyd. Die Versuche des Autors mit alkalischem Superoxyd, das auf suspendiertes Silberbromid einwirkt, deuten auf eine schließliche chemische Reaktion hin, die nach der Gleichung

$$2H_2O_2 + 2AgBr = 2Ag + 2HBr + H_2 + O_2$$

$$\text{oder } 2O_2H' + 2Ag^{\cdot} = 2Ag + 2O_2 + H_2$$

erfolgt; das reduzierte Ag unterstützt dann katalytisch die weitere Zerlegung des Superoxyds. Dieses Resultat stimmt ziemlich gut mit Baeyers und Villigers Ansicht und mit unserer augenblicklichen Kenntnis vom molekularen Zustand des Peroxyds in seiner Lösung, wonach es die Rolle einer schwachen Säure spielt, indem es zuerst das einwertige Ion O_2H'[17]) und erst bei größerer Verdünnung das zweiwertige Ion O_2'' gibt.

Die Reaktionen von Hydrochinon, p-Amidophenol und anderen organischen Reduktionsmitteln mit Silberbromid.

Alle gebräuchlichen organischen Reduktionsmittel besitzen folgende Konfiguration: Sie sind substituierte aromatische Derivate, die wenigstens zwei von den Gruppen $-NH_2$ bzw. $-OH$ in der ortho- oder para-Stellung enthalten, während die meta-Derivate nicht als Entwickler funktionieren,[18]) weshalb es wahrscheinlich erscheint, daß das primäre Oxydationsprodukt chinoide Struktur hat. Der Autor hat an anderer Stelle[19]) die Chemie des Hydrochinon-Entwicklers mitgeteilt und ist dort zu folgenden Schlüssen gekommen. Angenommen, es werde Chinon nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2'' + 2Ag^{\cdot} \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2Ag$$

gebildet, so wird die umgekehrte Reaktion beträchtlich durch die Zwischenreaktion von Chinon mit Alkali und Sulfiten herabgesetzt.

Mit Alkali wird Hydrochinon-Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung gebildet:

$$C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + 2\,OH' = C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} O' \\ O' \end{matrix} + H_2O_2,$$

aber der atmosphärische Sauerstoff führt zur Entstehung von Teersubstanzen. Überdies wird Chinon durch Sulfit zu Hydrochinon reduziert; die Formel ist

$$C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + 2\,SO_3'' = C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} O' \\ O' \end{matrix} + S_2O_6''.$$

Ähnlichen Reaktionen begegnet man bei chinoiden Verbindungen, die bei milder Oxydation von Amidophenolen[20]) gebildet werden. Vermöge dieser Reaktionen werden alle Versuche, das Hydrochinon zu bestimmen, das bei seiner Oxydation bei Gegenwart von Alkali und Sulfit zu Chinon wird, vergeblich. Weiter wird die Einwirkung des Sulfits auf Chinon zu einer Erklärung dafür, daß diese Substanz den Entwickler enthält, während man bisher diese Wirkung der vorzugsweisen Oxydation des Sulfits zuschrieb. In Wirklichkeit zeigen aber organische Reduktionsmittels negativ katalytische Wirkung bei der Oxydation von Natriumsulfit[21]), so daß wir bei der Autoxydation von Gemischen aus Sulfit und organischem Reduktionsmittel eine gekoppelte Reaktion haben, bei der die Totalgeschwindigkeit vermindert ist, was wohl auf eine Reihe von Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Die Ansichten, die über die Oxydation von Hydroxylamin und Superoxyd ausgesprochen worden sind, können auf organische Reduktionsmittel von ähnlicher Konfiguration ausgedehnt werden. Während der Säurecharakter der mehrwertigen Phenole feststeht und beständige einbasische Salze bekannt sind,[22]) setzt die $-NH_2$-Gruppe den Säurecharakter herab und die Amidophenole und Diamine bilden mit starken Säuren beständige Salze.

Aber ihre reduzierende Kraft wird durch Alkali verstärkt, was auf ihren Säurecharakter hinweist, indem das wirklich reduzierende Agens das freie Anion ist. Die Stöchiometrie und die Natur ihrer Oxydation durch Silbersalze werden durch die eben beschriebene zyklische Einwirkung verdunkelt, aber wir können kurz die wahrscheinlichen Reaktionen für die untersuchten Entwickler angeben. In der folgenden Tabelle gibt die reduzierende Kraft die Zahl von Molekeln des Silberbromids an, die durch eine Molekel des Entwicklers reduziert werden.

Tabelle II.

Entwickler	Konzentration	Reduzierendes Jon	Reduz. Kraft	Oxydations-produkt
Hydroxylamin	bis *n*/80	NH_2O'	1	N_2
	unter *n*/80	NHO''	2	N_2O
H_2O_2	*n*/20	O_2H'	1	$2 O_2 + H_2$
	verdünnt	O_2''	2	O_2
Hydrochinon	beliebig	$C_6H_4O_2''$	2	$C_6H_4{<}^{O(1)}_{O(4)}$
p-Amidophenol („Metol")	*n*/20	$C_6H_4{<}^{O'}_{NH_2}$	1 [23]	Azoxindole usw.
p-Amidophenol („Metol")	sehr verdünnt	$C_6H_4{<}^{O'}_{NH'}$ [24]	2 [23]	Imidochinone
p-Phenylendiamin	„	$C_6H_4{<}^{NH'}_{NH'}$ [24]	2	Diimidochinone

Teil II.

Statik und Dynamik der Entwicklung mit alkalischen Reduktionsmitteln.

Die für das quantitative Studium der Entwicklung ausgearbeiteten Methoden sind an anderer Stelle mitgeteilt worden[25]. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist bestimmt durch γ, das nur von der Entwicklung abhängt, während $\log i$, der Punkt, wo die Linie die Abszesse schneidet, von der Entwicklung abhängen kann, sobald die freie Energie der Reaktion unter einem gewissen Wert liegt,[26] aber im allgemeinen unabhängig davon ist. Es ist im vorhergehenden Abschnitt erklärt worden, daß alle diese reduzierenden Agenzien schwache Säuren sind, das wirkliche Reduktionsmittel ist das Anion, seine Konzentration wird durch das Hinzufügen von Alkali infolge der größeren Dissoziation der Salze vermehrt. Diese sind folgendem Schema der Hydrolyse unterworfen:

$$X' + H_2O \rightleftharpoons XH + OH',$$

während das Massengesetz gibt:

$$[OH'[XH = K[X'.$$ [27]

Wir können deshalb erwarten, daß bei Gegenwart eines genügenden Überschusses von Alkali die Geschwindigkeit der Konzentration des Reduktionsmittels proportional sein wird, beim Überschuß des Reduktionsmittels derjenigen vom Alkali, während bei äquivalenten Mengen von Säure und Alkali die Geschwindigkeit sich infolge der erhöhten Hydrolyse schneller verringern würde als die Verdünnung. Wenn die Geschwindigkeit von einem zweibasischen Ion abhängt, werden die Beziehungen noch verwickelter sein.

Alle Messungen wurden mit der Entwicklung bei Anwendung von Eisenoxalat, dessen Dynamik schon vollkommen untersucht worden ist, verglichen. Die Werte für die erste Reihe von Platten waren:

Tabelle III.

t (Min.)	γ	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma\infty}{\gamma\infty - \gamma}$
2,0	0,56	0,064
3,0	0,63	0,050
4,0	1,02	0,068
5,0	1,15	0,065
6,0	1,18	0,057
8,0	1,50	0,063
10,0	1,62	0,063
∞	2,18	0,059
		Mittel = 0,061

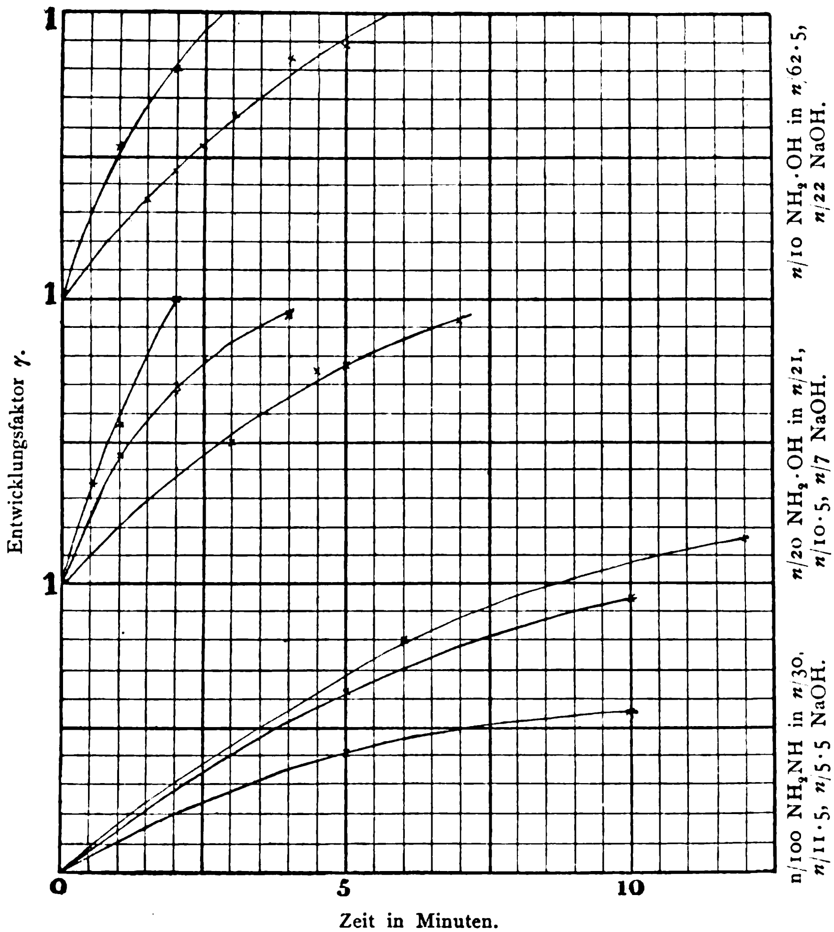
Hydroxylamin.

Diese Base wurde in Form des salzsauren Salzes mit Überschuß von NaOH angewandt. Der zuerst entwickelte Stickstoff bildet eine übersättigte Lösung, welche dann Gasblasen an der Schicht gibt. Dieser Umstand macht es schwierig, genaue Messungen viel über $\gamma = 1$ hinaus anzustellen und beschränkt seine technische Verwendung als Entwickler. Es wurde gefunden, daß die Dichtigkeitsverhältnisse unabhängig von der Zeit der Entwicklung waren und daß der Wert von log i derselbe war wie für Eisenoxalat. Die Geschwindigkeitsmessungen ergaben folgendes:

Tabelle IV.

Konzentration des Na_2OH	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor						
0,010 n	0,087 n	t	(Min.)		5,0	10,0	∞	
		γ			0,64	0,95	2,18	
0,010 n	0,0335 n	t	6,0	10,0	14,0	20,0		
		γ	0,47	0,53	0,67	0,80		
0,010 n	0,184 n	t	5,0	6,0	12,0			
		γ	0,63	0,80	1,18			
0,020 n	0,077 n	t	3,0	5,0				
		γ	0,51	0,75				
0,050 n	0,144 n	t	0,50	1,0	2,0			
		γ	0,35	0,56	1,00			
0,050 n	0,095 n	t	1,0	2,0	2,5	4,0		
		γ	0,46	0,70	0,79	0,94		
0,050 n	0,047 n	t	3,0	4,5	5,0	7,0		
		γ	0,50	0,75	0,77	0,92		
0,10 n	0,046 n	t	1,0	2,0	3,0	5,0		
		γ	0,54	0,80	0,95	1,26		
0,10 n	0,016 n	t	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
		γ	0,44	0,53	0,65	0,85	0,88	1,06

Figur 1.



Aus diesen Angaben und Kurven kann man ersehen, daß sowohl der Verlauf wie auch die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Zusammensetzung der Lösung beeinflußt werden. Über einen gewissen Wert hinaus ist die Geschwindigkeit durch Zusatz von Alkali nicht viel gewachsen. Dies entspricht der Verminderung der Hydrolyse nach dem Massenwirkungsgesetze.

Bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali können wir annehmen, daß die Konzentration des Salzes derjenigen des Reduktionsmittels proportional ist, und man erkennt, daß die Geschwindigkeit diesem proportional ist. So war die Zeit für γ 0,75 $= 1 \cdot 3$ Min. mit 0,05 $n - NH_2OH$ in 0,144 n — NaOH und mit 0,01 n

$-NH_2OH$ in 0,087 $n-NaOH$, 6,5 Min. Die Hydrolyse ist augenscheinlich sehr groß, da bei $n/100$ Hydroxylamin einige 20 Moleküle von NaOH nötig waren, um sie zu unterdrücken.

Folglich nimmt die Geschwindigkeit schneller ab als die totale Konzentration. So wurde eine Lösung von $n/20$ Hydroxylamin in $n/10$ Alkali auf das doppelte Volumen verdünnt und man erhielt dieselbe Dichtigkeit in 2,0 und in 5,0 Minuten.

Der Entwicklungsmechanismus und die Geschwindigkeitsfunktion.

Es ist aus dem Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse[28]) und der Theorie heterogener Reaktionen abgeleitet worden, daß der Entwicklungsfaktor abhängt von der Diffusion in der Grenzschicht oder von dem Vorrat an reduzierendem Ion in nächster Nähe des belichteten Haloids. Unter gewissen Bedingungen war die Geschwindigkeit gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dD}{dt} = K(D_\infty - D)$$

oder nach der Integration für γ

$$\frac{1}{t} \log \gamma_\infty / \gamma_\infty - \gamma = K,$$

was für Eisensalze bestätigt wurde.

Diese Formel war für Hydroxylamin unter gewissen Bedingungen gültig. Vermöge der großen Reduktionsgeschwindigkeit erfolgt das Eindringen des Entwicklers nicht sehr schnell im Vergleich mit dem Prozeß in der Schicht, so daß konzentrierte Lösungen einige Tendenz zeigen, K zu verringern. Die am besten übereinstimmenden Resultate (Tab. V) wurden bei genügendem Überschuß des Reduktionsmittels oder Alkali, um die Hydrolyse zurückzudrängen, erhalten.

Tabelle V.

0,10 $n-NH_2OH$ in 0,016 $n-NaOH$

t (Min.)	γ	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma\infty}{\gamma\infty - \gamma}$
2,0	0,44	0,0490
2,5	0,53	0,0485
3,0	0,65	0,0510
4,0	0,85	0,0530
5,0	0,88	0,0450
6,0	0,06	0,0482
∞	2,18	Mittel: 0,0491

Tabelle VI.

0,01 $n-NH_2OH$ in 0,184 $n-NaOH$

t (Min.)	γ	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma\infty}{\gamma\infty - \gamma}$
5,0	0,63	0,030
6,0	0,80	0,033
12,0	1,18	0,028
∞	—	Mittel: 0,0303

Angenommen, daß die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt war, so würde die Konzentration des reduzierten Ions $NHO' = 0{,}016\,n$ sein, so daß für $n/10$ Hydroxylamin die Geschwindigkeit 0,306 war, im Vergleich zu 0,61 für Eisenoxalat. Ein anderer Vergleich, wo die Hydrolyse durch Überschuß von Alkali zurückgedrängt wäre, gab die in Tabelle VI angegebenen Resultate. Also K für $n/10$ $NH_2O' = 0{,}303$ in guter Übereinstimmung mit den früheren Werten.

Die relativen Entwicklungsgeschwindigkeiten durch die Ionen NH_2O' und $Fe(C_2O_4)_2''$ verhalten sich wie 0,305 zu 0,061 oder wie 5 zu 1.

Innere Reibung der Lösung und Schnelligkeit der Entwicklung.

Hinzufügen von Alkohol zum Hydroxylaminentwickler zeigte, daß die innere Reibung der Lösung wenig oder gar keinen Einfluß auf die Entwicklung hatte. Der Entwickler war $n/20$ Hydroxylamin in $n/20$ NaOH:

	a) ohne Alkohol		*b*) mit 25% Äthylalkohol	
t	3,0	5,0	4,5	7,0
γ	0,50	0,77	0,75	0,92
	$K = 0{,}0375$		$K = 0{,}0375$	

Die Geschwindigkeit ist dieselbe. Nach Dunstan[29]) gibt die innere Reibung für Äthyl—Alkohol—Wasser Mischungen $\eta = 0{,}00891$ für keinen Alkohol und $\eta = 0{,}01851$ für 24,7 Gewichtsprozent Alkohol. Also hat das Verdoppeln der inneren Reibung keinen Einfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit, was mit der Ansicht übereinstimmt, daß im allgemeinen der Eintritt oder die Geschwindigkeit des Eintritts des Entwicklers in die Schicht viel schneller erfolgt, als die Entwicklung selbst.

Äquivalente Entwicklungswerte der Alkalien.

Es wurden Versuche gemacht über die relativen entwickelnden Werte von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd und Kaliumkarbonat. Für die angewandten Platten war der Wert $\gamma_\infty = 2{,}50$. Die Alkalilösungen wurden gegen normale Schwefelsäure titriert und für 100 cm^3 Entwicklermengen genommen, die 10 cm^3 n-Alkali äquivalent waren.

Der Entwickler war 5 cm^3 salzsaures *n*-Hydroxylamin, 10,0 cm^3 *n*-Alkali auf 100 cm^3 Wasser. Bei Kaliumkarbonat wurde die Salzsäure mit KOH gerade neutralisiert und dann wurden 10 cm^3 zweifach normaler Karbonatlösung hinzugegeben.

Für die drei kaustischen Alkalien wurden praktisch identische Werte für die Dichtigkeit bei derselben Entwicklungszeit erhalten, so daß die Geschwindigkeit für äquimolekulare Mengen dieselbe ist; d. h. die Entwicklungswerte der Alkalien sind identisch mit ihren basischen Affinitätskonstanten; die Wirkung hängt nur ab von der Konzentration der Hydroxylionen.[30])

Tabelle VII.

NaOH			KOH			LiOH		
t	γ	K	t	γ	K	t	γ	K
2,0	0,43	0,040	2,0	0,54	0,058	2,0	0,56	0,055
3,0	0,83	0,062						
4,0	1,01	0,056	4,0	0,96	0,053	4,0	0,97	0,053
5,0	1,08	0,049						
∞	2,50		∞	2,50		∞	2,50	
$K = 0{,}052$			$K = 0{,}056$			$K = 0{,}054$		

Die mit $n/10$-K_2CO_3 erhaltenen Werte waren:

t (Minuten)	12,5	21,5	25,0	45,0
γ	0,36	0,66	0,81	1,19
K	0,0055	0,0062	0,0067	0,0062

Mittlerer Wert $K = 0{,}0062$.

Daraus ergibt sich:

$$0{,}05\, n\text{-KOH}; \quad K = 0{,}051$$
$$0{,}10\, n\text{-K}_2\text{CO}_3; \quad K = 0{,}0062.$$

Aus der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Konzentration der OH-Ionen proportional ist, ist die Hydrolyse des Kaliumkarbonats in $^1/_{10}$-Normallösung auf 5,4 % berechnet worden. Für Natriumkarbonate fand Shields[31]) durch Verseifung von Äthylacetat 3,2 % und Koelichen[32]) erhielt 2,2 %. Die alkalische Eigenschaft des Hydroxylamins selbst bringt einen Fehler in die angeführte Methode; aber das Resultat ist ausreichend, um zu zeigen, daß der Ent-

wicklungswert der Karbonate und ähnlicher Salze von der Hydrolyse und der dabei gebildeten Quantität von OH-Ionen abhängt.

Hydrochinon.

Hydrochinon hat als Entwickler manche Eigenheiten; das Bild erscheint langsam, aber dann gewinnt es mit zunehmender Geschwindigkeit an Dichtigkeit. Die Geschwindigkeitsmessungen zeigen eine anfängliche Induktionsperiode, während in einigen Fällen, besonders beim Fehlen von Alkali, ein Rückgang der „Inertia" stattfindet, indem der Wert von $\log i$ den Eisenoxalatwert nicht erreicht bis zu einem vorgeschrittenen Stadium der Entwicklung, ein Effekt, der auch durch Herabsetzung der Temperatur unter den normalen Betrag von 20° erreicht werden kann.

Auch die Verzögerung durch Bromid ist groß, wie später gezeigt wird. Die Tatsachen weisen auf eine anfänglich geringe Rekationsgeschwindigkeit hin, das Potential des Systems wächst in dem Maße wie metallisches Silber ausgeschieden[33]) und wie das erst gebildete Chinon durch Alkali und Sulfit zerstört wird. Einiger Schwierigkeit begegnet man daher, wenn man übereinstimmende und zuverlässige Messungen für geringe Entwicklungsgrade haben wollte, wo das Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse nicht immer erfüllt war. Folgende Daten wurden erhalten:

Tabelle VIII.

Die Konzentration von Alkali war konstant, die von Hydrochinon variabel.

t = Zeit in Minuten. t_a = Zeit bis zum Erscheinen des Bildes.

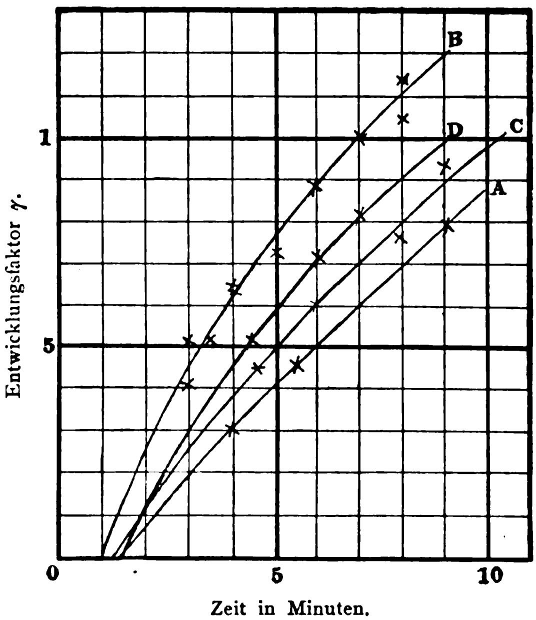
Konzentration des Hydrochinons	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor						t_a
0,015 *n*	0,0485 *n*	t	5,5	9,0				1,3
		γ	0,45	0,80				
0,025 *n*	„	t	3,0	4,0	5,0	8,0		1,0
		γ	0,515	0,645	0,735	1,15		
0,025 *n*	„	t	3,5	4,5	5,0	8,0		1,0
		γ	0,50	0,68	0,73	1,04		
0,050 *n*	„	t	3,0	4,0	6,0	7,0		1,0
		γ	0,41	0,66	0,89	1,00		
0,100 *n*	„	t	4,0	4,5	6,0	8,0	9,0	1,3
		γ	0,34	0,45	0,61	0,76	0,945	
0,200 *n*	„	t	4,5	7,0				1,5
		γ	0,515	0,835				

Tabelle IX.

Konzentration von quinol konstant auf 0,025 *n* und 0,100 *n*.

Konzentration des Hydrochinons	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor						t_a
0,025 *n*	0,194 *n*	*t*	4,0	7,0				0,95
		γ	0,65	1,00				
0,025 *n*	0,097 *n*	*t*	4,0	5,0	6,0	8,0		1,00
		γ	0,50	0,685	0,87	1,03		
0,025 *n*	0,0485 *n*	*t*	3,5	4,5	5,0	8,0		1,00
		γ	0,50	0,68	0,73	1,04		
0,025 *n*	0,0194 *n*	*t*	14,0	17,0	21,0	31,0		3,00
		γ	0,48	0,73	0,79	1,15		
0,100 *n*	0,0194 *n*	*t*	11,0	15,0	20,0	26,0		2,51
		γ	0,44	0,69	0,875	1,04		
0,100 *n*	0,097 *n*	*t*	2,0	3,0	4,0	6,0		0,51
		γ	0,54	0,85	1,00	1,23		
0,100 *n*	0,0485 *n*	*t*	4,0	4,5	6,0	8,0	9,0	1,3
		γ	0,34	0,45	0,61	0,75	0,945	

Figur 2.

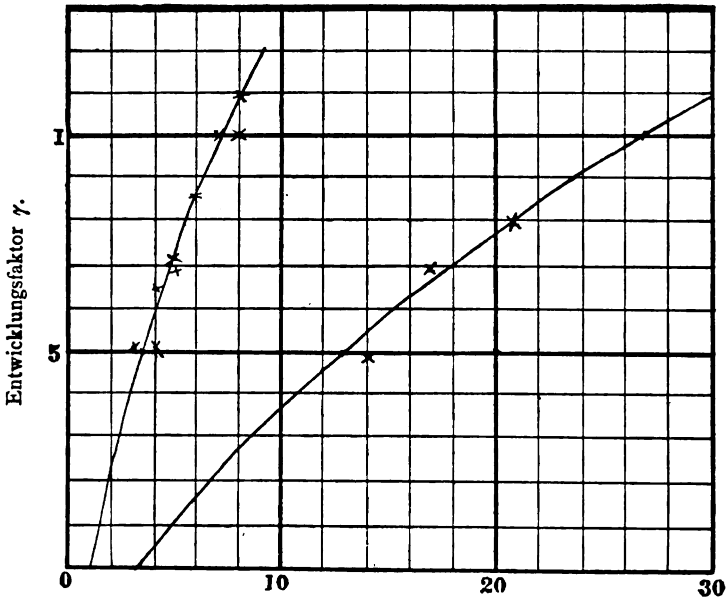


A. *n*/20 Natriumhydroxyd, *n*/65 Hydrochinon
B. *n*/20 „ *n*/40 „
n/20 „
C. *n*/20 „ *n*/10 „
D. *n*/20 „ *n*/5 „

Die Versuche mit konstantem Gehalt an *n*/20 Alkali und wachsendem an Hydrochinon geben ein eigentümliches Resultat; bis zu *n*/40 Hydrochinon ist die Geschwindigkeit der Konzentration dieses Stoffes proportional, aber bei *n*/40 wird ein Maximum erreicht. Der Faktor für *n*/20 Hydrochinon ist derselbe; *n*/10 gibt einen niedrigeren Wert und *n*/5 einen niedrigeren Wert als *n*/20, aber einen größeren als *n*/40.

Verhältnis der Geschwindigkeit zur Alkalikonzentration. Bei *n*/40 Hydrochinon und Anwachsen von Alkali bis zu *n*/20 wuchs die Geschwindigkeit in einem etwas größeren Verhältnis als die Konzentration, aber sie erreicht ein Maximum für ein Mol. Hydrochinon auf zwei Mol. Alkali; dies stimmt mit der Ansicht überein, daß das entwickelnde Ion das von dem zweibasischen Salz $C_6H_4(ONa)_2$ gebildete Ion $C_6H_4O_2''$ ist, aber die Tatsache, daß

Figur 3.



n/40 Hydrochinon in *n*/50, *n*/20, *n*/10, *n*/5 Natriumhydroxyd.

weiteres Hinzufügen von Alkali keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, scheint zu zeigen, daß die Hydrolyse gering ist. Dies ist überraschend, da Hydrochinon eine sehr schwache Säure ist.[34]) Sein Verhalten ist ähnlich einer Pseudosäure,[35]) d. h. einer schwachen Säure, deren Salze abnorm geringe Hydrolyse zeigen. Nach

Hantzsch ist dies das Charakteristikum einer tautomeren Änderung in dem Säuremolekül, und es ist interessant. das Baly und Ewbank dem Hydrochinon auf Grund des Studiums seines Absorptionsspektrums Tautomerie beilegen.

Die Geschwindigkeitsfunktion.

Für die normale Periode stimmen die Resultate ziemlich gut mit der Exponential-Formel.

Tabelle X.
0,025 n-$C_6H_4(OH)_2$ in
0,0485 n-NaOH

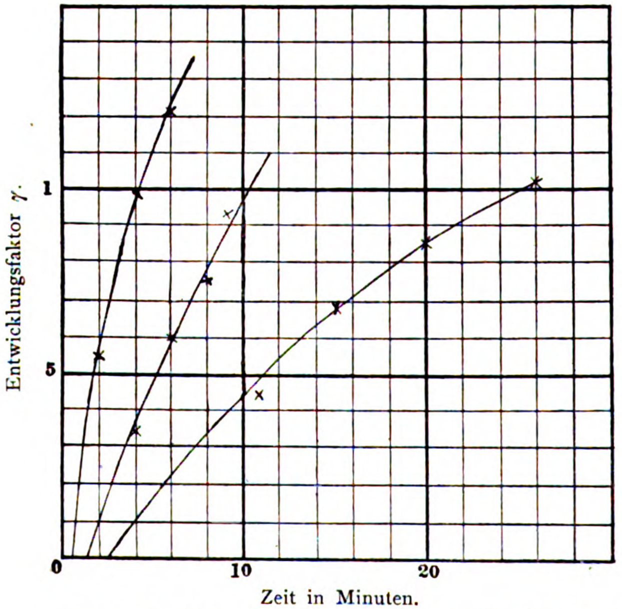
t (Min.)	γ	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma\infty}{\gamma\infty - \gamma}$
3,0	0,51	0,038
3,5	0,50	0,033
4,0	0,65	0,038
4,5	0,68	0,036
5,0	0,73	0,036
8,0	1,10	0,038
∞	2,18	$K = 0,0365$

Für 0,10 n-$C_6H_4(OH)_2$ mit maximalem Alkaligehalt $K = 0,146$.

Tabelle XI.
0,10 n-Hydrochinon in
0,097 n-Alkali

t	γ	K
2,0	0,54	0,062
3,0	0,85	0,071
4,0	1,00	0,066
6,0	1,23	0,060
∞	2,18	Mittel: 0,065

Figur 4.



$n/10$ Hydrochinon in $n/50$, $n/20$, $n/10$ Natriumhydroxyd.

$n/10$ Hydrochinon in $n/20$, $n/50$, $n/10$ Natriumhydroxyd. Bei zwei Mol. in $n/5$ Alkali ist $K = 0{,}130$ in hinreichend guter Übereinstimmung. Mit Eisenoxalat verglichen, haben wir für $n/10$ Lösung K (Hydrochinon) $= 0{,}146$, K (Eisenoxalat) $= 0{,}061$ oder pro Grammmolekel ist die Geschwindigkeit bei Hydrochinon $= 2{,}4$.

Tabelle XII. Einfluß der Temperatur.
Bei $11{,}0^0$, $0{,}05\,n$ Hydrochinon in $0{,}485\,n$-Alkalo.

8 Minuten	$\gamma = 0{,}483$	$\log i = 1{,}55$
13 „	$\gamma = 0{,}750$	$\log i = 1{,}30$
∞ „	$\gamma = 2{,}18$	$\log i = 1{,}25$

K bei $20^0 = 0{,}036$, K bei $11^0 = 0{,}0138$, also der Temperaturkoeffizient für 10^0, $\frac{K + 10^0}{K} = 2{,}8$. Der angedeutete Rückgang in der „Inertia“ bei 11^0 zeigt eine geringe freie Energie der Reaktion an.

p-Amidophenol wird photographisch als „Rodinal“ gebraucht. Für diese Versuche wurde das salzsaure Salz angewendet; es wurde rein dargestellt durch Fällen mit reiner starker Salzsäure und im Vakuum über Kalk getrocknet. *p*-Amidophenol ist ein amphoterer Elektrolyt, ähnlich dem Hydroxylamin und seine Salze mit starken Säuren können mit NaOH titriert werden; man gebraucht Phenolphthalein als Indikator. Die Charakteristika des Amidophenols bei der Entwicklung sind gerade denen des Hydrochinons entgegengesetzt. Das Bild erscheint schnell, da es in den tieferen Tönen nicht zurückbleibt, so daß das Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse von Anfang an befolgt wird, aber die Geschwindigkeit nimmt sehr schnell vom Anfang an ab, und der Verlauf der Reaktion verändert sich etwas mit der Verdünnung und Zusammensetzung der Lösung, so daß vergleichbare Geschwindigkeitsmessungen nicht erhalten werden können.

Tabelle XIII. Wirkung von Alkali.

Konzentration des Amidophenol	Konzentration des Alkali	Entwicklungsfaktor					
$0{,}020\,n$	$0{,}0150\,n$	t	1,0	2,0	3,0	5,0	∞
		γ	0,297	0,43	0,64	0,865	2,18
$0{,}020\,n$	$0{,}025\,n$	t	0,50	1,0	2,0	5,0	
		γ	0,27	0,46	0,68	1,03	
$0{,}050\,n$	$0{,}050\,n$	t	0,50	2,0	4,0	8,0	
		γ	0,42	0,79	1,25	1,50	
$0{,}050\,n$	$0{,}020\,n$	t	0,50	1,0	2,0	4,0	6,0
		γ	0,32	0,63	1,00	1,10	1,32

Wirkung der Verdünnung.

Konzentration des Amidophenol	Konzentration des Alkali	Entwicklungsfaktor				
0,10 n	0,10 n	t	1,0	2,0	3,0	6,0
		γ	0,79	1,25	1,60	1,80
0,05 n	0,05 n	t	0,50	2,0	4,0	8,0
		γ	0,42	0,79	1,25	1,50
0,025 n	0,025 n	t	0,50	1,0	2,0	5,0
		γ	0,27	0,50	0,70	1,04

Wirkung der Temperatur.

0,05 n-Amidophenol in 0,02 n-Alkali.

Bei 11°	t	1,5	3,0		$\log i = 1,20$
	γ	0,62	0,81		
Bei 20°	t	0,50	1,0	2,0	$\log i = 1,20$
	γ	0,32	0,63	1,00	

Aus diesen Daten ersieht man, daß die Geschwindigkeit annähernd proportional ist der Konzentration des Alkali und nahezu umgekehrt proportional dem Volumen, wenn Alkali und Reduktionsmittel in äquimolekularen Verhältnissen vorhanden sind, während der Temperaturkoeffizient $\frac{K + 10^0}{K} = 1,5$ ist.

Tabelle XIV.

Zeit des Sichtbarwerdens und der Konzentration.

Folgende Resultate sind für eine äquimolekulare Mischung erhalten worden:

T_a in Sekunden	Volumen	T_a/V	Konzentration
5,0	1,0	5,0	$n/20$
10,3	2,0	5,15	$n/40$
21,0	4,0	5,25	$n/80$
39,6	8,0	4,90	$n/160$
81,0	16,0	5,08	$n/320$
247,4	32,0	7,75	$n/640$

Die anfängliche Geschwindigkeit ist der Konzentration bis zu $n/400$ abwärts proportional, dann nimmt sie schneller ab.

Die Geschwindigkeitsfunktion. Die Geschwindigkeit nimmt sehr schnell mit der Zeit ab, und die Exponentialformel gilt nur für einen kurzen ersten Zustand. Aber solange der Dichtigkeitsfaktor konstant ist, scheint es als ob die Entwicklung immer die-

selbe Funktion der Dichtigkeit des Bildes ist. Die Abweichung scheint in folgendem seinen Grund zu haben. Die Schnelligkeit der Reduktion bei der Entwicklung der Schicht ist so groß, daß sie ebenso schnell oder schneller verläuft als das Eindringen des Entwicklers, so daß die Konzentration des Entwicklers beständig erniedrigt wird. Einen Vergleich mit Eisenoxalat macht der Umstand etwas schwierig, da der Faktor sich ändert.

Nehmen wir für dynamische Zwecke eine Anfangs- oder Maximalgeschwindigkeit, so haben wir für γ 0,5 bei 20°,

K für 0,02 n-Amidophenol = 0,110
K „ 0,10 „ „ = 0,550
K „ 0,10 „ Eisenoxalat = 0,061

Amidophenol entwickelt also pro Grammolekül neunmal so schnell wie das Oxalat.

Methyl-p-amidophenol („Metol") wird in der Form seines Sulfates angewandt $(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3)_2, H_2SO_4$.

Messungen bei 20° für 0,05 n-Metol in 0,02 n-Alkali gaben:

γ 0,33, 0,44, 0,55, 0,72; t = 0,5, 1,0, 2,0.

Mit „Rodinal" verglichen ergab sich meist dieselbe Geschwindigkeit, K für n/10-Metol = 0,53. Der Temperaturkoeffizient $\frac{K+10^0}{K}$ war 1,20.

Affinität, Reduktionspotential und Bromidempfindlichkeit.

Die Geschwindigkeitskonstante ist kein Maß für die Affinität einer Reaktion und besonders bei heterogenen Systemen eine Frage der Diffusion. Bei Reduktionen ist das wirkliche Maß der Affinität des Reduktionsmittels sein Reduktionspotential.[38])

Wir haben für die Entwicklung die allgemeine Gleichung $R'' + Ag \rightleftharpoons R' + Ag$ und beim Gleichgewicht $[R''[Ag^{\cdot} = K[R'[Ag;$[39]) die freie Energie ist durch den Ausdruck gegeben:

$$F = RT \log \frac{[R''[Ag^{\cdot}}{[R'[Ag}.$$

Trennen wir die Faktoren, so wird das Potential eines Ions R'', das in den höheren Oxydationszustand R' übergeht, gegeben durch die Form $A = RT \log \frac{[R''}{[R'}$, was sein Reduktionspotential mißt.[40]) Wenn der Wert $[R''/[R'$ nicht solch eine Grenze erreicht, daß er $[Ag^{\cdot}/[Ag$ unter einen gewissen Wert treibt, so daß metallisches Silber niedergeschlagen wird, so ist das Reduktionsmittel zu schwach, um als

Entwickler wirken zu können. Da nun für dieselbe Exposition [Ag konstant ist, hängt dieser Minimalwert von [Ag· und füglich von der Konzentration der Hallogen-Ionen wie auch von deren Natur ab, so daß stärkere Reduktionsmittel für Brom- als für Chlorsilberplatten erforderlich sind.

Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Konzentration und dem Alkaligehalt.

Wo, wie bei alkalischer Entwicklung, das Reduzierende das Anion einer schwachen Säure ist, wächst seine Konzentration durch Erhöhung der Konzentration sowohl des Alkali als auch der Säure, und also auch sein Reduktionspotential.

Aber infolge gewisser Nebenreaktionen kann das Alkali das Reduktionspotential weiter erhöhen und die reduzierende Säure es herabsetzen; durch das Hinzufügen des primären Oxydationsproduktes würde, in Übereinstimmung mit dem Vorgehenden das Reduktionspotential und die freie Energie abnehmen. Aber Alkali entfernt das Oxydationsprodukt, welches unter den Entwicklungsbedingungen (Teil I) nicht mehr beständig ist. Wenn deshalb das Säurereduktionsmittel in solchem Überschuß vorhanden ist, daß die Konzentration der OH-Ionen beträchtlich herabgesetzt wird, so kann es die freie Energie der Reduktion vermindern und so eine Verzögerung der Entwicklung verursachen. Man wird erkennen, daß es nicht möglich ist, auf elektrischem Wege das Reduktionspotential organischer Reduktionsmittel in alkalischer Lösung zu bestimmen, und das wurde experimentell nachgewiesen.

In Übereinstimmung mit Fredenhagen[42]) ist das Potential eines reduzierenden Agens unbestimmt, wofern nicht eine bestimmte Konzentration eines Oxydationsproduktes vorhanden ist[43]). Abegg schlug vor die reduzierende Energie eines Entwicklers durch die Konzentration von Bromid, das gerade die Oberhand gewinnen könne, zu bestimmen. Diese statische Methode kann jedoch für organische Reduktionsmittel aus den früher auseinandergesetzten Gründen nicht angewandt werden.

Eine dynamische Methode ist vorzuziehen, da die praktisch entwickelnde Energie eine Funktion des natürlichen Potentials, wie oben erklärt, und der Beständigkeit oder der Zeit des Bestehens des Oxydationsproduktes ist. Die angewandte Methode sollte die Verminderung der bei einem gegebenen Entwicklungszustand für

eine gegebene Bromidkonzentration hervorgebrachten Dichtigkeit bestimmen und sie mit der für Eisenoxalat vergleichen. Für dieses waren die numerischen Werte bekannt.[44]) ΔD, die konstante Verminderung, ist proportional der Konzentration der Br-Ionen und umgekehrt proportional der Zeit der Entwicklung.

$\Delta D = a[\mathrm{Br}/t$ für Eisenoxalat, während

$$t = \frac{\log \gamma \infty - \log(\gamma \infty - \gamma)}{K}.$$

Wenn also die Verminderung mit dem anderen Entwickler gemessen wird, dann kann die Konzentration des Bromids, die notwendig ist, um mit Eisenoxalat dieselbe Depression bei demselben Entwicklungsgrad γ hervorzubringen, berechnet werden, und dies gewährt einen zahlenmäßigen Vergleich der entwickelnden Energie gegenüber Eisenoxalat. Die Ergebnisse sind folgende:

Eisenoxalat. — Platten A. $K = 0{,}061$, $\gamma_\infty = 2{,}18$.

Verminderung bei 3 Min. Entwicklung, nach den Kurven:

$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}645(1{,}45 - 1{,}25) = 0{,}129$ in $n/200$ Bromid.
Hydroxylamin:
$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}645(1{,}45 - 1{,}25) = 0{,}129$ in $n/200$ Bromid.
Eisenoxalat. — Reihe B. $K = 0{,}046$, $\gamma \infty\, 2{,}50$.
Verminderung bei 3 Min. Entwicklung $n/100$ Bromid.
$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}74(1{,}80 - 1{,}25) = 0{,}410$ bei $\gamma = 0{,}74$.
Hydrochinon. — 4 Min. in $n/20$ Hydrochinon und $n/100$ Bromid.
$\Delta D = 0{,}85(2{,}25 - 155) = 0{,}595$ bei $\gamma = 0{,}85$.
6 Min.:
$\Delta D = 0{,}97(1{,}60 - 1{,}25) = 0{,}340$ bei $\gamma = 0{,}97$.
p-Amidophenol. — 3 Min. in $n/20$ *p*-Amidophenol.
$\Delta D = 0{,}64(1{,}40 - 1{,}20) = 0{,}128$ bei $\gamma = 0{,}64$.

Wenn wir diese Resultate mittels der angegebenen Formeln verwerten, so erhalten wir den Wert von [Br', der dieselbe Verminderung mit Eisenoxalat hervorbringt, wie für den in Frage stehenden Entwickler. Es ergeben sich folgende Daten:

Bromidkonzentrationen, die dieselbe Depression wie mit Eisenoxalat hervorbringen:

FeC_2O_4, $0{,}010n$ KBr;

NH_2OH, $0{,}0113n$ KBr;

$C_6H_4(OH)_2(p)$, $0{,}0052n + 0{,}0073n$ bei 34 und 40% relativer Entwicklung;

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH(p)$, $0{,}034n$.

Entwickler wirken zu können. Da nun für dieselbe Exposition [Ag konstant ist, hängt dieser Minimalwert von [Ag· und füglich von der Konzentration der Hallogen-Ionen wie auch von deren Natur ab, so daß stärkere Reduktionsmittel für Brom- als für Chlorsilberplatten erforderlich sind.

Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Konzentration und dem Alkaligehalt.

Wo, wie bei alkalischer Entwicklung, das Reduzierende das Anion einer schwachen Säure ist, wächst seine Konzentration durch Erhöhung der Konzentration sowohl des Alkali als auch der Säure, und also auch sein Reduktionspotential.

Aber infolge gewisser Nebenreaktionen kann das Alkali das Reduktionspotential weiter erhöhen und die reduzierende Säure es herabsetzen; durch das Hinzufügen des primären Oxydationsproduktes würde, in Übereinstimmung mit dem Vorgehenden das Reduktionspotential und die freie Energie abnehmen. Aber Alkali entfernt das Oxydationsprodukt, welches unter den Entwicklungsbedingungen (Teil I) nicht mehr beständig ist. Wenn deshalb das Säurereduktionsmittel in solchem Überschuß vorhanden ist, daß die Konzentration der OH-Ionen beträchtlich herabgesetzt wird, so kann es die freie Energie der Reduktion vermindern und so eine Verzögerung der Entwicklung verursachen. Man wird erkennen, daß es nicht möglich ist, auf elektrischem Wege das Reduktionspotential organischer Reduktionsmittel in alkalischer Lösung zu bestimmen, und das wurde experimentell nachgewiesen.

In Übereinstimmung mit Fredenhagen[42]) ist das Potential eines reduzierenden Agens unbestimmt, wofern nicht eine bestimmte Konzentration eines Oxydationsproduktes vorhanden ist[43]). Abegg schlug vor die reduzierende Energie eines Entwicklers durch die Konzentration von Bromid, das gerade die Oberhand gewinnen könne, zu bestimmen. Diese statische Methode kann jedoch für organische Reduktionsmittel aus den früher auseinandergesetzten Gründen nicht angewandt werden.

Eine dynamische Methode ist vorzuziehen, da die praktisch entwickelnde Energie eine Funktion des natürlichen Potentials, wie oben erklärt, und der Beständigkeit oder der Zeit des Bestehens des Oxydationsproduktes ist. Die angewandte Methode sollte die Verminderung der bei einem gegebenen Entwicklungszustand für

eine gegebene Bromidkonzentration hervorgebrachten Dichtigkeit bestimmen und sie mit der für Eisenoxalat vergleichen. Für dieses waren die numerischen Werte bekannt.[14] ΔD, die konstante Verminderung, ist proportional der Konzentration der Br-Ionen und umgekehrt proportional der Zeit der Entwicklung.

$\Delta D = a[\mathrm{Br}]/t$ für Eisenoxalat, während

$$t = \frac{\log \gamma\infty - \log(\gamma\infty - \gamma)}{K}.$$

Wenn also die Verminderung mit dem anderen Entwickler gemessen wird, dann kann die Konzentration des Bromids, die notwendig ist, um mit Eisenoxalat dieselbe Depression bei demselben Entwicklungsgrad γ hervorzubringen, berechnet werden, und dies gewährt einen zahlenmäßigen Vergleich der entwickelnden Energie gegenüber Eisenoxalat. Die Ergebnisse sind folgende:

Eisenoxalat. — Platten A. $K = 0{,}061$, $\gamma_\infty = 2{,}18$.

Verminderung bei 3 Min. Entwicklung, nach den Kurven:

$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}645(1{,}45 - 1{,}25) = 0{,}129$ in $n/200$ Bromid.

Hydroxylamin:

$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}645(1{,}45 - 1{,}25) = 0{,}129$ in $n/200$ Bromid.

Eisenoxalat. — Reihe B. $K = 0{,}046$, $\gamma\infty\ 2{,}50$.

Verminderung bei 3 Min. Entwicklung $n/100$ Bromid.

$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0{,}74(1{,}80 - 1{,}25) = 0{,}410$ bei $\gamma = 0{,}74$.

Hydrochinon. — 4 Min. in $n/20$ Hydrochinon und $n/100$ Bromid.

$\Delta D = 0{,}85(2{,}25 - 155) = 0{,}595$ bei $\gamma = 0{,}85$.

6 Min.:

$\Delta D = 0{,}97(1{,}60 - 1{,}25) = 0{,}340$ bei $\gamma = 0{,}97$.

p-Amidophenol. — 3 Min. in $n/20$ *p*-Amidophenol.

$\Delta D = 0{,}64(1{,}40 - 1{,}20) = 0{,}128$ bei $\gamma = 0{,}64$.

Wenn wir diese Resultate mittels der angegebenen Formeln verwerten, so erhalten wir den Wert von [Br′, der dieselbe Verminderung mit Eisenoxalat hervorbringt, wie für den in Frage stehenden Entwickler. Es ergeben sich folgende Daten:

Bromidkonzentrationen, die dieselbe Depression wie mit Eisenoxalat hervorbringen:

FeC_2O_4, $0{,}010n$ KBr;

NH_2OH, $0{,}0113n$ KBr;

$C_6H_4(OH)_2$(p), $0{,}0052n + 0{,}0073n$ bei 34 und 40% relativer Entwicklung;

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$(p), $0{,}034n$.

Diese Zahlen drücken die relativen reduzierenden Energien der Entwickler, verglichen mit Eisenoxalat, aus. Man erkennt, daß Rodinal der am meisten energische und Hydrochinon der am wenigsten energische ist.

Zusammenfassung.

Die vollständigen Resultate können numerisch, wie folgt, geordnet werden:

K = Entwicklungsgeschwindigkeit in $n/10$ Lösung bei 20°.

R = Reduzierende Kraft, d. h. die Auswahl der Mol.-Silberbromid, die durch 1 Mol. des Reduktionsmittels reduziert werden.

E = Wirkungsfähigkeit oder Geschwindigkeit verglichen mit Eisenoxalat, dividiert durch die reduzierende Kraft.

TC = Temperaturkoeffizient oder $K + 10^0/K$.

F = Energie, d. h. Konzentration von Bromid, die dieselbe Verzögerung hervorbringt, wie $n/100$ Bromid bei Eisenoxalat.

Entwickler	R	K	E	TC	F
Eisenoxalat $Fe(C_2O_4)_2''$	1	0,061	1,00	1,70	0,01 n = 1,00
Hydroxylamin NH_2O	1	0,305	4,0	2,10	0,0113 n = 1,13
Hydrochinon $C_6H_4O_2''$	2	0,146	1,2	2,80	0,0052 n = 0,52
					0,0073 n = 0,73
p-Amidophenol $C_6H_4<^{O'}_{NH'}$	(2)[45]	0,550	4,5	1,5	0,034 n = 2,4
Methyl-p-amidophenol $C_6H_4<^{O'}_{N\text{-}CH_3'}$	(2)[45]	0,500	4,4	1,25	—
Wasserstoffsuperoxyd O_2H'	1	—	—	—	—

Zum Schluß erlaubt sich der Verfasser Herrn Professor W. Ramsay für sein Interesse an diesen Untersuchungen seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Instruction in Photography **8.** 19.

2) Abegg, Eders Jahrb. **1904.** 1—5. — Eder, Handbuch **III.** 307. 1903.

3) Phot. Journ. **22.** 194. 1892.

4) Eders Handb. **III.** 312. 1903.

5) Proc. Roy. Soc., Serie A, **74.** 448. 1905.

6) Trans. Chem. Soc. **83.** 1394. 1903.

7) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [V], **10.** 433. 1877.

8) Tanatar, Zeitschr. physikal. Chem. **40.** 475. 1902.
9) Winkelblech, Zeit. phys. Chem. **36.** 550. 1901. — J. Walker, Proc. Roy. Soc., Serie A, **73.** 155. 1904.
10) Proc. Roy. Soc., Serie A, **74.** 451. 1905.
11) Trans. Chem. Soc. **74.** 1324. 1901.
12) Calvert, Zeit. phys. Chem. **38.** 513. 1901.
13) Ann. Chem. Phys. **9.** 314. 1818.
14) Compt. rend. **132.** 897. 1901.
15) Amer. Chem. J. **29.** 397. 1903 und **29.** 563. 1903.
16) Ber. **34.** 349. 1901.
17) Carrara u. Brighenti, Gazetta chim. **33.** 362. 1903.
18) Andresen, Eders Jahrb. f. Phot. **1899.** 140.
19) Diese Zeitschrift, **2.** 5. 1904.
20) Diepolder, Ber. **35.** 2816. 1902.
21) Bigelow, Zeitschr. phys. Chem. **27.** 585. 1898. — S. W. Young, Amer. Chem. J. **28.** 391. 1902.
22) Hantzsch, Ber. **32.** 576. 1899.
23) Andresen findet also red. Kraft **1.** 7.
24) Über Oxydation mit Silberoxyd siehe Willstätter und Pfannenstiel, Ber. **37.** 4605. 1904.
25) Proc. Roy. Soc., loc. cit.
26) Trans., loc. cit.
27) J. Walker, Zeit. phys. Chem. **4.** 319. 1899.
28) Proc. Roy. Soc. **74.** 448. 1905.
29) Trans. Chem. Soc. **85.** 817. 1904.
30) Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 512.
31) Zeit. phys. Chemie **12.** 167. 1893.
32) Ebendort **33.** 173. 1900.
33) Trans. Chem. Soc. **87.** 1311. 1904.
34) R. Bader, Zeit. phys. Chem. **6.** 291. 1889.
35) Hantzsch, Ber. **32.** 576. 1899.
36) Trans. Chem. Soc. **87.** 1354. 1905.
37) Proc. Roy. Soc., Serie A, **76.** 228. 1905.
38) Fredenhagen, Zeit. anorg. Chem. **29.** 396. 1902.
39) Trans. Chem. Soc. **87.** 1310. 1905.
40) Peters, Zeit. phys. Chem. **26.** 193. 1898.
41) Trans. Chem. Soc. **87.** 1325. 1905.
42) Loc. cit.
43) Eders Jahrb. f. Phot. **1904.** 1.
44) Trans., loc. cit.
45) Ändert sich mit der Konzentration von 1 zu 2.

London, Chem. Dep. Univ. Coll.

Die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes und die Bereitung der Substanz des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes wurde schon in meiner Arbeit: „Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes“[1]) wie folgt beschrieben:

„Wurde eine Platte mit einem Stift, ohne die Gelatine zu schädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer andern Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten Geschriebene hell auf einem dunkeln Hintergrunde und das nach dem Belichten Geschriebene kam z. T. gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund.“

Wir haben hier also die Erscheinung, daß Licht wohl imstande ist, die durch Druck verursachte Entwickelbarkeit der Platte zu vernichten, aber daß umgekehrt Druck nicht imstande ist, die durch Belichtung erhaltene Entwickelbarkeit der Platte zu vermindern. Der Druck scheint also analog den Röntgenstrahlen auf die belichtete photographische Platte einzuwirken, wie aus den Untersuchungen von P. Villard,[2]) R. Luther und W. A. Uschkoff[3]) und R. W. Wood[4]) hervorgeht. Diese Erscheinung konnte nicht dadurch erklärt werden, daß man das α-Silbersubhaloid als unempfindlich für die Einwirkung der Röntgenstrahlen betrachtet, da diese an und für sich schon imstande sind Solarisation zu verursachen, nach meiner Theorie also eine weitere Zersetzung des Keimes in β-Silbersubhaloid bewirken.[5]) Die für jene Erscheinung zutreffende Erklärung könnte man demzufolge auch der Warnerkeschen Modifikation des Herschel-Effektes geben, wenn mit Druck allein Solarisation zu erhalten wäre.

Es ist mir aber nicht gelungen durch fortwährenden statischen Druck eine Abnahme der durch Druck verursachten Entwickelbarkeit zu beobachten. Von K. Schaum[6]) wurde schon früher auf die große Unempfindlichkeit der photographischen Platten gegen statischen Druck und auf die sehr energische Wirkung des

scherenden Zwanges hingewiesen. In der Voraussetzung, daß der ausgeübte Druck nicht genügend war, ist von mir der folgende Versuch gemacht worden:

Die Emulsion einer Agfa Diapositivplatte wurde durch Befeuchtung mit nachherigem Abkratzen vom Glase entfernt, geschmolzen und von neuem auf ein Stück Pergamentpapier gegossen und getrocknet. Darüber wurde ein anderes Stück Pergamentpapier gelegt und das Ganze in der Dunkelkammer durch kräftige Hammerschläge einem Druck ausgesetzt. Ein Teil dieses Papierfilms abgeschnitten und bei Tageslicht besehen, zeigte sichtbare Zersetzung. Der Rest des Films wurde nicht in der üblichen Weise entwickelt, da durch den weit vorgerückten Zersetzungszustand die Silberhaloidkörner durch Silbersubhaloid umhüllt sein können, wodurch die Nahrungssubstanz für die Entwicklung eingeschlossen ist, so daß, wie K. Schaum[6]) auch wirklich beobachtete, Erscheinungen auftreten könnten, die der Sabatierschen Polarisation[7]) entsprechen, welche scheinbar auf Solarisation deuten würden. Darum wurde „physikalisch“ entwickelt mit primärer Fixierung nach dem von R. Neuhauss[8]) modifizierten Rezept Wellingtons[9]). Um das eventuell gebildete β-Silbersubhaloid möglichst wenig zu zersetzen, wurde möglichst kurz in einer neutralen Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) fixiert. (Da durch diese Behandlung eine solarisiert belichtete Kontrollplatte nach sekundärer Entwicklung polarisiert erschien, kann man schließen, daß keine totale Zersetzung des β-Silbersubhaloids stattfindet, wenn dies nicht in zu geringer Menge vorhanden ist.) Der mit Druck behandelte Papierfilm ergab aber nach sekundärer Entwicklung nur eine Zunahme der Entwickelbarkeit; nirgends trat Verringerung bei Druckvermehrung auf. Hieraus kann man also schließen, daß das α-Silbersubhaloid dem Druck gegenüber sehr unempfindlich ist, womit die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes erklärt ist.

Während die Silbersubhaloide, soweit bis heute bekannt, in ihrem chemischen Verhalten gegenseitig geringe Unterschiede zeigen, treten dagegen einige physikalische Eigenschaften mit großen Unterschieden in den Vordergrund.

Dies hat sich schon bei ihrem Absorptionsspektrum und bei ihrer Keimeigenschaft herausgestellt, wie in meiner obengenannten Arbeit gezeigt worden ist. Bei der Warnerkeschen Modifikation des Herschel-Effektes begegnet man von neuem großen Unterschieden in der Druckempfindlichkeit zwischen dem Silberhaloid

und dem α-Silbersubhaloid (ein eventuelles Zwischenprodukt verhält sich wie das Silberhaloid). Hierdurch wird zugleich ein Mittel an die Hand gegeben, das α-Silbersubhaloid zu bereiten. Bis jetzt habe ich dies versucht mit dem Bromid und dem Jodid. Zur Absorption des freigewordenen Halogens wurde das Silberhaloid mit einer gesättigten Silbernitratlösung gemischt. Zur Erhöhung der Labilität wurde das Silberhaloid mit einem Übermaß an Kaliumhaloid niedergeschlagen und durch langdauernde Erhitzung mit Ammoniak gereift. Der Druck wurde durch starke Reibung in einem Mörser zustande gebracht. Es stellte sich heraus, daß das Jodid leichter zu zersetzen war als das Bromid. Man beschleunigt den Prozeß erheblich durch Temperaturerhöhung. Bei ungefähr 80^0 C wurde das Silberjodid schon durch einen geringen Druck zersetzt. Es scheint mir nicht unmöglich, daß auf gleichem Wege durch geeignetere Apparate, als die waren, über welche ich verfügte, die Substanz des latenten Bildes in viel reinerem Zustande zu erhalten ist.

In dem reinsten Zustande, welchen ich erhielt, war die Farbe des Bromids blattgrün, die des Jodids ein wenig dunkler, also in vollkommenem Einklang mit der Folgerung meiner Theorie des latenten Bildes, welche vorhersagte, daß die maximale Absorption im Roten liegen müßte. Die erwähnte außergewöhnlich hohe Lichtempfindlichkeit des Präparates mit einem chemischen Sensibilator war vorzüglich an dem α-Silbersubjodid zu beobachten. Bei schwachem Dämmerlicht wurden sichtbare Mengen fast unmittelbar zersetzt, während bei absoluter Finsternis durch Reibung das α-Silbersubjodid immer in zunehmender Menge erhalten wurde. Bei gewöhnlichem Tageslicht war es überhaupt nicht möglich, auch selbst unmittelbar nach einer Reibung in dem Mörser die grüne Farbe der Substanz wahrzunehmen. Daß man es hier wirklich mit einer photochemischen Zersetzung des α-Silbersubjodids zu tun hat und weniger mit einer Oxydation durch das Silbernitrat, was nach den Versuchen von M. Carey Lea[10]) und Lüppo-Cramer[11]) möglich sein kann, stellte sich dadurch heraus, daß nach Auflösung des Präparates in Natriumthiosulfatlösung ein schwarzes Residuum zurückblieb. Auch trat durch die Zersetzung nicht die ursprüngliche Farbe des Silberjodids auf, sondern die Masse färbte sich grau.

Die Bereitung eines lichtbeständigeren Präparates durch nicht völliges Entfernen des freigewordenen Halogens, so daß also die umgekehrten Reaktionen das photochemisch gebildete β-Silbersubhaloid wieder unmittelbar in α-Silbersubhaloid umwandeln, ist eben-

falls von mir versucht worden. Notwendigerweise darf dann kein chemischer Sensibilator mit dem Haloid in Berührung sein. Der Druckversuch ist hierfür weniger geeignet, d. h. in der Weise wie er mit den mir zur Verfügung stehenden primitiven Apparaten nur ausgeführt werden konnte. So ergab obenerwähnter Versuch mit dem Hämmern des Papierfilms nicht die grüne Farbe des mit einem chemischen Sensibilator bereiteten Präparates, vielmehr war dieselbe grau. Vermutlich mischt sich die intensiv braunrote Farbe des freigewordenen Broms mit dem Grünen des α-Silbersubbromids, so daß man eine geringere Menge freien Halogens im Präparate haben muß, um die grüne Farbe hervortreten zu lassen. (Diese Auffassung ist in Übereinstimmung mit den Angaben von H. Scholl[12]), der beim Jodsilber beobachtete, daß bei Gegenwart von Jod die „Trübung" im Lichte schneller verläuft.) Der von O. Wiener[13]) gewiesene Weg der mechanischen Farbenanpassung gibt viel bessere Resultate. Das Bromsilber wurde mit einem Überschuß an Kaliumbromid niedergeschlagen und ein wenig gereift. Durch Exposition unter grünem Licht mit einem Lichtfilter, wofür das grüne Filter der Dreifarbenphotographie sehr geeignet ist (ich gebrauchte dasjenige von A. Miethe), erlangt das noch feuchte Silberbromid eine grüngelbe Farbe, welche vom Lichte weniger schnell verändert wird. Silberbromid mit einem Überschuß an Silbernitrat niedergeschlagen, ergab auf dieselbe Weise behandelt dagegen sehr rasch eine graugrüne Farbe, was also auf eine partielle weitere Zersetzung des α-Silbersubbromids hindeutet.

Wenn das freigewordene Halogen sehr schwer zu entfernen ist, wie im Inneren größerer Silberhaloidkristalle, oder wegen des hohen Atomgewichts weniger diffundiert, wie das Jod, so kann durch gewöhnliches Tageslicht der Gleichgewichtszustand zwischen den progressiven und regressiven Reaktionen so rasch erreicht sein, daß das grüne α-Silbersubhaloid in sichtbaren Mengen auftritt. So ist es allgemein bekannt, daß das reine Silberjodid am Lichte tiefolivgrün anläuft und daß eine Anzahl Argyriten unter der grauen Oberfläche der Kristalle eine grüne Farbe zeigen.

Sieht man die Literatur hinsichtlich der Bildung der Silbersubhaloide durch, dann stellt sich heraus, daß schon öfters die Substanz des latenten Bildes bereitet ist, ohne daß man sich davon bewußt war, diese für die Photographie so bedeutende Substanz in Händen zu haben. Außer bei den Photochromien nach dem Seeneck-Poitevinschen Prinzip, ist der Druckversuch M. Carey

Leas[14]) von Bedeutung. Dieser Autor setzte reines Brom- und Chlorsilber zwischen Platinplatten in einer Presse dem Druck von 500 Meterzentnern pro Quadratzoll während 24 Stunden aus und erhielt dadurch ein grünschwarzes Präparat. Durch die lange Dauer der Druckaussetzung kann das freigewordene Halogen partiell diffundieren, wodurch vermutlich die grüne Farbe des α-Silbersubhaloids teilweise zum Vorschein kommt. Hiermit scheint mir die wenig abweichende Farbe meiner Präparate erklärlich.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift **VI.** 197, 237, 273. 1908.
2) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin. Nov. 1899.
3) Phys. Zeitschr. **1903.** 866.
4) Astrophys. Journ. **XVII.** 361. 1903.
5) Diese Zeitschrift **VI.** 282. 1908.
6) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 199.
7) Diese Zeitschrift **VI.** 211. 1908.
8) Phot. Rundschau **1898.** 258.
9) Phot. Rundschau **1898.** 378.
10) Phot. Korresp. **1887.** 346.
11) Phot. Korresp. **1907.** 538.
12) W. A. **1899.** 149.
13) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 55. W. A. 1895.
14) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1893.** 372.

(Eingegangen am 1. September 1908.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

K. W. Wolf-Czapek. Die Kinematographie. Wesen, Entstehung und Ziele des lebenden Bildes. 120 S. mit 41 Abbild. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Dresden 1908.

Ernst Mach hat schon vor langen Jahren, als die Kinematographie erst im Entstehen begriffen war, den großen Wert von Serienaufnahmen charakterisiert, indem er darauf hinwies, daß sie gewissermaßen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Zeit gestatten. Kinematographische Untersuchungen haben sich seitdem in der Tat auf allen Gebieten der Naturforschung als höchst zweckmäßiges Hilfsmittel erwiesen, und die vorliegende Monographie über die physiologischen und photographischen Grundlagen sowie über die Methoden der Kinematographie wird zahlreichen Forschern, die sich mit dem wichtigen Verfahren vertraut machen

wollen, von großem Interesse sein. Daß Physik und Chemie keinen direkten Nutzen aus der Verwendung der Kinematographie ziehen könnten, wie Verf. S. 108 meint, ist wohl nicht ganz zutreffend; man denke z. B. an die Untersuchung der Brownschen Molekularbewegung, der Schwingungen fester oder gasförmiger Körper, von Entladungserscheinungen usw. Auch scheint mir der Verf. die „beschleunigende" Verwertung von kinematographischen Bildern zu gering einzuschätzen.
Karl Schaum.

Hans Schmidt. Die Projektion photographischer Aufnahmen. 2., bedeutend vermehrte Aufl. 220 S. mit 194 Fig. G. Schmidt, Berlin 1908. M. 4,—.

Der Verf. leistet in dem zweckmäßigen Buch weit mehr, als der Titel vermuten läßt. Sowohl die Bestandteile und die Handhabung der verschiedenartigsten Projektionsapparate, sowie auch die Eigenschaften der einzelnen Plattensorten für Diapositive werden eingehend besprochen; in besonderen Kapiteln finden die Projektion undurchsichtiger Bilder und Objekte, und ferner die stereoskopische Projektion sachgemäße Erörterung. Kinematographische Vorführungen schildert der Verf. in dieser Auflage nicht, stellt aber eine besondere Monographie darüber in Aussicht.
Karl Schaum.

A. Traube und **H. Auerbach.** Photographie und Farbenphotographie; ihre Geschichte und Entwicklung. 92 S. S. Simon, Berlin o. J.

In einer Zeit, in der man den hohen Wert photographischer Methoden für alle Wissenszweige durch die Begründung eigener Institute bzw. Abteilungen für wissenschaftliche Photographie an Universitäten und technischen Hochschulen anzuerkennen beginnt und der Farbenphotographie ihre gerechte Würdigung dadurch zuteil werden läßt, daß man einen Bericht über ihren Stand auf der Naturforscherversammlung aus dem Munde eines um dieses Gebiet hochverdienten Physikers entgegennimmt, gebührt es sich rückwärtsschauend der Entwicklung photographischer Verfahren nachzugehen und sich dankerfüllt der Männer zu erinnern, die uns die wunderbaren Hilfsmittel geschaffen haben. Möge darum die vorliegende, sachlich und anregend geschriebene Monographie einen recht weiten Leserkreis finden!
Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Chemigraphie, Lichtdruck und Gravüre zu München (Direktor: Prof. Emmerich). Das zweite Jahrbuch enthält einen Bericht über die Gesamttätigkeit der Anstalt im 8. Unterrichtsjahr 1907/08, Mitteilungen über die Versuchsstation, die Sammlungen usw., ferner eine Anzahl Originalarbeiten von Emmerich, Urban, R. Steinheil u. a. Die beigegebenen Tafeln, die meist Schülerarbeiten repräsentieren, sind von hervorragender Schönheit. — Das Statut der Anstalt, deren Prüfungszeugnisse durch das Ministerium denen der Handwerkskammern gleich-

gestellt wurden, ist in revidierter Fassung erschienen. Der diesjährige Meisterkurs war von 96 Teilnehmern besucht. Das neue Schuljahr begann mit 76 Vollschülern.

Photographisches Privat-Laboratorium des Universitäts-Lektor Hugo Hinterberger, Wien. Bericht über die Jahre 1906 und 1907, sowie Dezenniumbericht, mit zahlreichen, vortrefflichen Autotypien nach wissenschaftlichen Aufnahmen.

Internationale Photographische Ausstellung Dresden

Mai bis Oktober 1909.

Die unter dem Protektorat S. M. des Königs von Sachsen und unter dem Ehrenpräsidium S. K. H. des Prinzen Johann Georg stattfindende Ausstellung wird folgende Abteilungen umfassen:

I. Entwicklung, Wissenschaft und Spezialanwendungen der Photographie (Leiter: A. Miethe-Berlin).
 a) Geschichte (A. Miethe).
 b) Schulen und Lehranstalten.
 c) Literatur.
 d) Wissenschaftliche Photographie.
 1. Astronomische Photographie (Wolf-Heidelberg). 2. Meteorologische Phot. (R. Süring-Berlin) 3. Botanische Phot. (Naumann-Dresden). 4. Zoologische Phot. (Wandolleck-Dresden). 5 Anthropologische Phot. (Wandolleck-Dresden). 6. Pathologische Phot., Röntgen-Phot. (Hartung-Dresden). 7. Mineralogische u. geologische Phot. (Sommerfeldt-Tübingen). 8. Ballon-Phot. (Hildebrandt-Berlin). 9. Photogrammetrie, Architektur-Phot., Meßbildaufnahme (Dolezal-Wien). 10. Phot. in den Geisteswissenschaften [Bibliotheks- und Museumsaufnahmen] (Krumbacher-München). 11. Phot. in der Rechtspflege und Verwaltung (Köttig-Dresden). 12. Phot. im Dienste der Presse (Scherl-Berlin). 13. Phot. im Dienste der Physik (Precht-Hannover). 14. Phot. im Dienste der Chemie (Wandrowsky-Dresden). 15. Phot. im Dienste der Technik und Industrie (Pieschel-Dresden). 16. Photographisch-wissenschaftliche Untersuchungen und Experimente (Wolf-Czapek-Berlin).
 e) Länder- und Völkerkunde (Seyffert, Kuhfahl und Holst-Dresden).
 f) Farbenphotographie (König-Höchst a. M.).

II. Gewerbliche und industrielle Photographie (Emmerich-München, Buchgewerbeverein-Leipzig).

III. Amateur-Photographie (Frohne-Dresden).

IV. Photographische Industrie (Sulzberger-Dresden).

V. Photographische Belehrung und Unterhaltung (Goerke-Berlin).

Geschäftsstelle: Dresden-A., Neumarkt 1, Hotel Stadt Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND VII.

Mit fünf Tafeln.

Leipzig, 1909.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des VII. Bandes.

(Januar—Dezember 1909.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 1.

Eine Neubestimmung der Wellenlängen der zu Vergleichszwecken dienenden Eisenlinien.

Von A. H. Pfund.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

Mit 5 Figuren.

Fabry und Perot[1]) einerseits und Kayser[2]) andererseits haben gezeigt, daß die Gittermethode zur genauen Bestimmung sekundärer Vergleichswellenlängen nicht recht geeignet ist. Aus diesem Grunde hat die *International Union for Cooperation in Solar Research* beschlossen, daß das Problem mit Hilfe der Interferenzmethode von Fabry und Perot anzugreifen sei. Zum Zwecke der genauen Festlegung dieser neuen Vergleichswellenlängen haben Fabry und Buisson[3]) in Marseille, Eversheim[4]) im Physikalischen Institut der Universität Bonn und ich selbst im Physikalischen Laboratorium der Johns Hopkins Universität Bestimmungen derselben Eisenlinien nach derselben Methode ausgeführt.

Allgemeine Beschreibung der Apparatur.

Die Theorie des Interferometers von Fabry und Perot und die zur Berechnung der Wellenlängen dienenden Formeln sind von Fabry und Perot,[5]) Lord Rayleigh,[6]) Eversheim[7]) und Zeeman[8]) ausführlich mitgeteilt worden. Es würde somit eine unnötige Wiederholung bedeuten, wenn ich diese Punkte hier nochmals erörtern wollte. Ich werde mich deshalb auf eine Beschreibung der Apparatur und auf eine Erörterung der Anwendungsweise der Formeln beschränken. Die Apparatur läßt sich kurz folgendermaßen beschreiben:

Ein aus zwei dünnen Stücken ebenen Glases bestehender Spiegel M (siehe Figur 1) ist so eingestellt, daß er den beiden Lichtstrahlen, die von der Kadmiumlampe c und dem Eisenbogen I herkommen, dieselbe Richtung erteilt. Das Licht wird zunächst mittels der Linse L konvergent gemacht und dann von dem total reflektierenden Quarz-

prisma T nach unten reflektiert. Es geht nun durch die Interferometerplatten P (siehe Figur 2) und erhält durch das Quarzprisma I wiederum eine horizontale Richtung. Nunmehr wird es von dem ebenen Metallspiegel N (Figur 1) auf den Metallhohlspiegel O reflektiert, der seinerseits den Strahl mit nahezu normaler Inzidenz reflektiert und

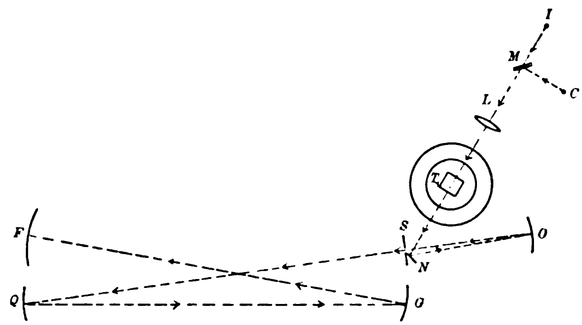


Fig. 1.

auf den Spalt S wirft. Dieser Spalt steht in der Hauptbrennebene des Hohlspiegels, und dieser ist keinen von chromatischer Aberration herrührenden Fehlern unterworfen; infolgedessen wird offenbar das ganze Streifensystem gleichzeitig auf den Spalt fokussiert. Die Größe, die zur endgültigen Berechnung der Wellenlänge Verwendung

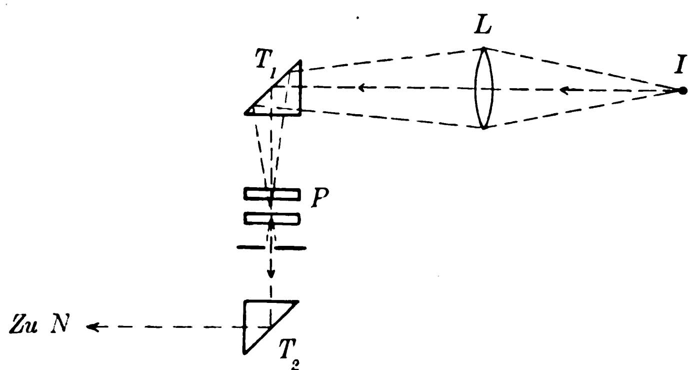


Fig. 2.

findet, ist der Winkeldurchmesser eines Streifens. Deshalb wird das Streifensystem auf dem Spalt so eingestellt, daß der Spalt längs eines Durchmessers der Ringe verläuft. Mit Hilfe eines Hohlspiegels Q wird ein paralleles Lichtbündel auf das Konkavgitter G entworfen und schließlich in F ein Spektrum hervorgebracht. Infolge der

Verwendung eines Hohlspiegels in Verbindung mit dem Konkavgitter besteht offenbar das Spektrum in *F* aus monochromatischen, nicht astigmatischen Spaltbildern, und zwar weist jedes Bild sein eigenes Streifensystem auf. Das Aussehen von Photographien, die mit dieser Anordnung erhalten wurden, wird aus Figur 3 ersichtlich. Daselbst bezieht sich das untere Bild auf die grünen und blauen Linien des Kadmiums bei einer Aufnahme mit sehr weitem Spalt, das obere Bild auf Eisen. (Vergrößerung: 2,5 : 1).

Der Spiegel *O* hatte eine Brennweite von 20 cm, der Spiegel *Q* und das Konkavgitter *G* dagegen eine solche von ungefähr einem Meter. Um sämtliche Linien scharf abzubilden, wurdeder photographische Film in einem Bogen von 50 cm Krümmungshalbmesser angeordnet, und um nach Möglichkeit jeden Astigmatismus zu vermeiden, wurde das Gitter so aufgestellt, daß eine im Mittelpunkt des Gitters errichtete Normale durch den Mittelpunkt der photographischen Schicht ging. Außerdem wurde die Länge des photographierten Spektrums auf 5 cm zu jeder Seite dieser Normalen beschränkt. Das auf einem 10 cm langen Film wiedergegebene Wellenlängengebiet erstreckte sich im Spektrum erster Ordnung von 6500 Å.-E. bis 3500 Å.-E. Im Hinblick auf einige an der Apparatur beabsichtigte Abänderungen

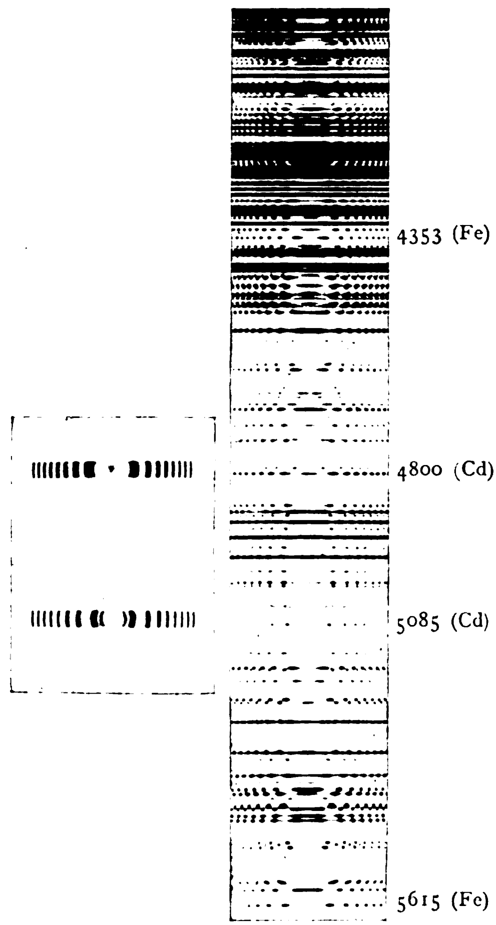


Fig. 3.

prisma T nach unten reflektiert. Es geht nun durch die Interferometerplatten P (siehe Figur 2) und erhält durch das Quarzprisma I wiederum eine horizontale Richtung. Nunmehr wird es von dem ebenen Metallspiegel N (Figur 1) auf den Metallhohlspiegel O reflektiert, der seinerseits den Strahl mit nahezu normaler Inzidenz reflektiert und

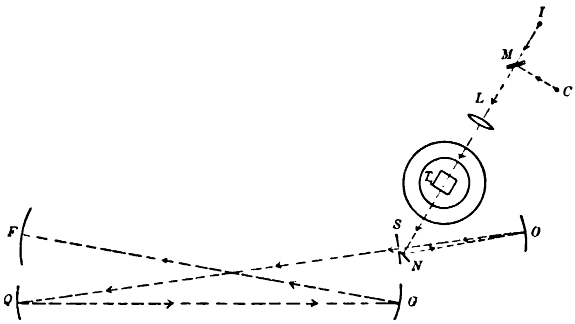


Fig. 1.

auf den Spalt S wirft. Dieser Spalt steht in der Hauptbrennebene des Hohlspiegels, und dieser ist keinen von chromatischer Aberration herrührenden Fehlern unterworfen; infolgedessen wird offenbar das ganze Streifensystem gleichzeitig auf den Spalt fokussiert. Die Größe, die zur endgültigen Berechnung der Wellenlänge Verwendung

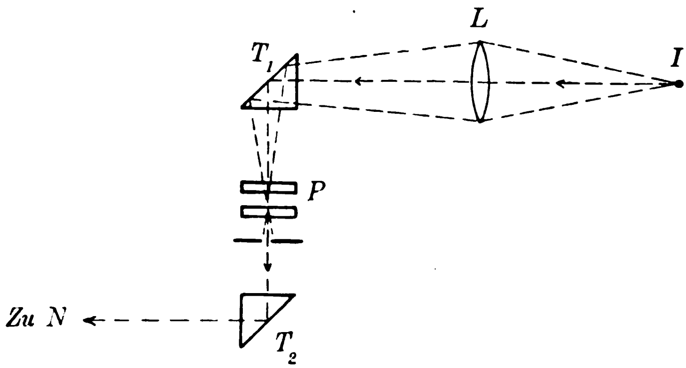


Fig. 2.

findet, ist der Winkeldurchmesser eines Streifens. Deshalb wird das Streifensystem auf dem Spalt so eingestellt, daß der Spalt längs eines Durchmessers der Ringe verläuft. Mit Hilfe eines Hohlspiegels Q wird ein paralleles Lichtbündel auf das Konkavgitter G entworfen und schließlich in F ein Spektrum hervorgebracht. Infolge der

Verwendung eines Hohlspiegels in Verbindung mit dem Konkavgitter besteht offenbar das Spektrum in *F* aus monochromatischen, nicht astigmatischen Spaltbildern, und zwar weist jedes Bild sein eigenes Streifensystem auf. Das Aussehen von Photographien, die mit dieser Anordnung erhalten wurden, wird aus Figur 3 ersichtlich. Daselbst bezieht sich das untere Bild auf die grünen und blauen Linien des Kadmiums bei einer Aufnahme mit sehr weitem Spalt, das obere Bild auf Eisen. (Vergrößerung: 2,5 : 1).

Der Spiegel *O* hatte eine Brennweite von 20 cm, der Spiegel *Q* und das Konkavgitter *G* dagegen eine solche von ungefähr einem Meter. Um sämtliche Linien scharf abzubilden, wurdeder photographische Film in einem Bogen von 50 cm Krümmungshalbmesser angeordnet, und um nach Möglichkeit jeden Astigmatismus zu vermeiden, wurde das Gitter so aufgestellt, daß eine im Mittelpunkt des Gitters errichtete Normale durch den Mittelpunkt der photographischen Schicht ging. Außerdem wurde die Länge des photographierten Spektrums auf 5 cm zu jeder Seite dieser Normalen beschränkt. Das auf einem 10 cm langen Film wiedergegebene Wellenlängengebiet erstreckte sich im Spektrum erster Ordnung von 6500 Å.-E. bis 3500 Å.-E. Im Hinblick auf einige an der Apparatur beabsichtigte Abänderungen

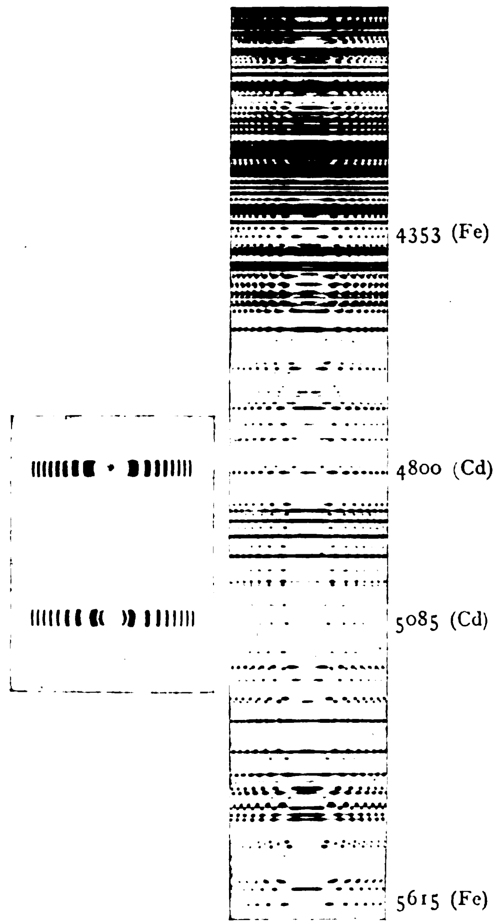


Fig. 3.

wurde das ultraviolette Spektrum zweiter Ordnung, das praktisch bei derselben Wellenlänge begann, bei der das der ersten Ordnung aufhörte, nicht photographiert. Bei der Aufnahme des Spektrums erster Ordnung wurde bei L eine Glaslinse eingesetzt und ein „*Ortho*“-Film von Seed verwendet. Angesichts der Tatsache, daß diese Films im Gebiete der roten Kadmiumlinie nicht empfindlich sind, wurde zur Aufnahme dieses Teiles des Spektrums ein kleines Stück von weniger als 2 cm Breite aus einer „*Panchromatic*“-Platte von Wratten and Wainwright benutzt.

Montierung der Platten.

Temperaturbad.

Eine der bedeutendsten Fehlerquellen, denen ich in den ersten Stadien der vorliegenden Untersuchung begegnet bin, bestand in der Änderung des Durchmessers des Streifensystems infolge der Ausdehnung des „*Etalons*“, das die Platten voneinander trennte. Ich benutzte ein „*Etalon*“ oder einen Ring aus Messing und stellte die Platten auf, ohne sie irgendwie besonders gegen Temperaturänderungen zu schützen. Dabei fand ich dann, daß während eines Zeitraumes von 15 Minuten — diese Zeit war gewöhnlich für eine volle Exposition erforderlich — der Durchmesser des Streifensystems sich oft merklich veränderte und eine Verbreiterung des photographischen Bildes verursachte. Um einmal für alle die aus Temperaturänderungen sich ergebenden Unsicherheiten auszuschalten, stellte ich die Ringe aus Invar her und setzte das ganze aus den Interferometerplatten und dem Invarring bestehende System in ein Bad konstanter Temperatur. Daß dieses kühne Vorgehen wirksam war, zeigte die Tatsache, daß die in einem Zeitraum von mehr als sechs Stunden bei den Aufnahmen auftretenden Änderungen des Streifendurchmessers zu klein waren, um an der Teilmaschine wahrgenommen werden zu können.

Ich benutzte *Etalons* vom üblichen Typus; sie bestanden aus einem Metallring, der drei gleichmäßig über seinen Umfang verteilte Stifte aus Invar trug. Die beiden *Etalons*, die ich verfertigte, trennten die Interferometerplatten um 2,654 bzw. 4,427 mm. Die Abgleichung der drei Stifte eines Ringes auf gleiche Länge ist verhältnismäßig einfach. Der erste Schritt besteht darin, diese Stifte soweit abzufeilen, daß ihre Länge, gemessen mit einer Mikrometerlehre, welche Ablesungen bis auf ein Hundertstel Millimeter genau

gestattet, gleich erscheint. Dann wird das *Etalon* zwischen die beiden halb versilberten Interferometerplatten gelegt und das von dem Licht einer Natriumflamme herrührende durchgelassene Streifensystem untersucht. Zunächst werden die Streifen nicht vollkommen kreisförmig sein, sondern wie Halbmonde aussehen. Um diesem Mangel abzuhelfen wird der Stift auf der Konkavseite des Halbmondes durch sanftes Reiben an einem weichen Stück Holz oder Papier verkürzt. Die schließliche Probe auf diese Abgleichung besteht darin, daß die Streifen denselben Durchmesser behalten müssen, einerlei durch welchen

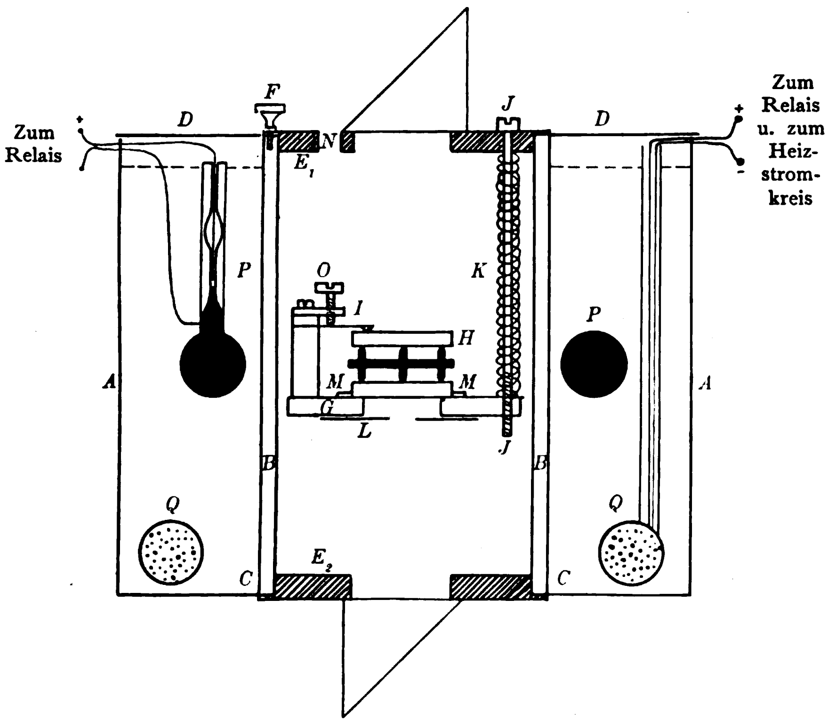


Fig. 4.

Teil der Platten sie betrachtet werden. Einige Übung genügt, um jedermann zu befähigen, die drei Stifte mit solcher Annäherung gleich lang zu machen, daß der Unterschied zwischen dem längsten und dem kürzesten weniger als eine Viertel Wellenlänge des Natriumlichtes beträgt.

Das Temperaturbad, in dem ich die Platten aufstellte, bestand aus einem äußeren Teil *A* aus galvanosiertem Eisen (siehe Figur 4). Dieser ist längs des Randes *C* an eine starke Messingröhre *B* an-

gelötet. Ein flacher Ring *D* aus galvanisiertem Eisen deckt den oberen Teil des eigentlichen Troges, während zwei ringförmige Platten E_1, E_2 die Enden der Messingröhre verschließen. Die obere Messingplatte wird mittels zweier Kopfschrauben *F* in ihrer Lage festgehalten und trägt an drei Messingstäben, von denen einer bei *J* zu sehen ist, das ganze Interferometersystem. Um die Möglichkeit zu geben, den Tisch *G*, der die Interferometerplatten trägt, anzustoßen und dadurch die Streifen in eine passende Lage zu bringen, haben die Messingstäbe am unteren Ende Gewinde. Die Starrheit dieses Teiles des Aufbaues wird durch Verwendung von Spiralfedern *K* erreicht, die sich in der Länge auszudehnen suchen. Wie die Figur zeigt, wird die Paralleleinstellung der Quarzplatten *H* durch die bekannte Fabry und Perotsche Anordnung *I* bewirkt. Die Platten werden durch die Messingstreifen *M* in ihrer Lage festgehalten. Diese Messingstreifen ermöglichen es im Verein mit dem Diaphragma *L* mit einer kreisförmigen Öffnung von 4 mm Durchmesser, die Platten immer wieder in dieselbe Lage zu bringen, und dadurch die Gewißheit zu haben, daß man in allen Fällen denselben Teil der Silberschicht benutzt. Die endgültige Einstellung auf Parallelität erfolgt durch Einführung einer kleinen Stellschraube durch ein Loch *N* und Anziehen des Schraubenkopfes *O*.

Die Temperatur der Platten wurde mit Hilfe des sogenannten „elektrischen Thermometers“ konstant erhalten. Diese Anordnung ist zu bekannt, um eine Beschreibung zu erfordern. Der äußere Teil des Troges wurde mit Wasser gefüllt, weil es sich herausstellte, daß die Kerosindämpfe die Versilberung der Interferometerplatten angriffen. Die Vorrichtung zur Temperaturregulierung, *P*, bestand aus einer kreisförmig gebogenen Glasröhre, die mit Quecksilber gefüllt war. Eine ähnliche Glasröhre *Q* enthielt Öl und zahlreiche Neusilberdrähte. Diese Röhre lieferte die zum Heizen des Wassers nötige Wärme. Bei Verwendung eines solchen Temperaturregulators wurde die Temperatur des Wassers, 25,0° C, mit solcher Annäherung konstant erhalten, daß die Streifendurchmesser sich stundenlang nicht merklich veränderten.

Die Versilberung.

Die beiden Interferometerplatten wurden nach dem bekannten Rochelle-Salzverfahren versilbert. Die Versilberung war so dick, daß bei Betrachtung durch die beiden Spiegel von einer gewöhn-

lichen Gasflamme 10—11 Bilder gesehen wurden. Es zeigte sich, daß diese Bilder schnell eine tief rubinrote Farbe annahmen, ein Zeichen dafür, daß die Anzahl der Reflektionen für rotes Licht viel größer war als für blaues. Das rührt nicht nur von dem geringeren Reflektionsvermögen des Silbers für blaues Licht, sondern, und zwar in ausgeprägtem Maße, von einer dünnen, schwach-gelben Oberflächenschicht her, die immer vorhanden ist, wenn Silber auf chemischem Wege niedergeschlagen wird. Bedenkt man, daß eine solche gelbe Schicht blaues Licht sehr stark absorbiert, und daß das Licht, welches noch übrig bleibt und das zehnte Bild bildet, 38 mal durch eine solche Schicht hindurchgegangen ist, so sieht man, daß die Beseitigung dieser Schicht höchst wünschenswert ist. Bisher galt es als unmöglich, halbdurchsichtige Silberschichten zu polieren, und zwar aus dem Grunde, weil das Silber zerkratzt, oder gar vom Glase abgerieben wird, sobald man es berührt. Indessen ist es mir mit folgendem Verfahren gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden:

Die Platten werden nach der Versilberung auf eine Stunde in ein Luftbad von etwa 45^0 C gebracht und dann mit einer Puderquaste poliert, die aus unzähligen feinen Federn besteht. Auf diese Quaste wird Polierrot aufgetragen; dann wird der Elfenbeingriff in die Backen einer Drehbank eingespannt und die ganze Vorrichtung als Polierrad benutzt. Nach diesem Verfahren lassen sich sehr dünne Silberschichten ohne Kratzen hoch polieren. Die sehr erwünschten Folgen solcher Behandlung eines Spiegelpaares bestehen darin, daß die Anzahl der Reflektionen ungefähr verdoppelt wird. Die bei der vorliegenden Arbeit verwendeten Spiegel zeigten vor dem Polieren 10 und nach dem Polieren 21 Bilder.

Lichtquellen.

Die Vergleichslinien des Kadmiums wurden in einer Quarzglaslampe von Heraeus erzeugt, die beständig an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen war. Die Lampe wurde mit einem Strom von nur 3,5 Ampere aus einem Gleichstromkreise von 220 Volt betrieben; infolgedessen war die Schärfe der roten und grünen Linien glänzend. Die Eisenlinien wurden in einem zwischen Eisenelektroden übergehenden Bogen erzeugt, der ebenfalls 3,5 Ampere aus einem Gleichstromkreise von 220 Volt verbrauchte. Der eigentümliche Bogen, der sehr beständig brennt und Linien hervorbringt,

die hinter den Kadmiumlinien kaum zurückstehen, ist bereits in einer früheren Veröffentlichung [9]) beschrieben worden. Bei der schließlichen Berechnung der Wellenlängen benutzte ich den Michelsonschen Wert für die rote und die grüne Kadmiumlinie.

Berechnung der Ergebnisse.

Zur Berechnung der Wellenlänge benutzte ich die zuerst von Fabry und Perot angegebene Formel. Sie nimmt die Form

$$\lambda = \lambda_s \frac{P_s}{P}\left(1 + \frac{x_s^2}{8} - \frac{x^2}{8}\right) \tag{1}$$

an, wo

λ die unbekannte Wellenlänge einer Eisenlinie,

λ_s die Wellenlänge der grünen Cd-Linie (5085,824 Å.-E.),

P die Ordnungszahl des inneren Streifens von λ,

P_s die Ordnungszahl des inneren Streifens von λ_s,

x den Winkeldurchmesser des inneren Streifens von λ,

x_s den Winkeldurchmesser des inneren Streifens von λ_s

bedeutet.

Der Winkeldurchmesser eines inneren Streifens ist klein; es ist daher zulässig, den Winkel durch seine Tangente zu ersetzen. Wenn wir also den linearen Durchmesser eines Streifens mit d und die Brennweite des Hohlspiegels, welcher das ganze Streifensystem auf den Spektroskopspalt wirft, mit R bezeichnen, so erhalten wir:

$$x = \text{tang } x = \frac{d}{R},$$

und somit:

$$\lambda = \lambda_s \frac{P_s}{P}\left(1 + \frac{d_s^2}{8R^2} - \frac{d^2}{8R^2}\right). \tag{2}$$

Das Konkavgitter G (Figur 1) und der Hohlspiegel Q hatten nicht genau dieselbe Brennweite; dadurch entstand eine kleine Verringerung in der Größe des Spaltbildes in der Brennebene des Konkavgitters, und infolgedessen war der Durchmesser der Streifen auf den Photogrammen kleiner als auf dem Spalt selbst. Um den erforderlichen Reduktionsfaktor zu bestimmen, ätzte ich auf ein Stück Glas zwei feine parallele Linien in etwa 1 cm Abstand voneinander. Das Glas wurde dann so vor den Spalt gestellt, daß die geätzten Linien den Spalt berührten und senkrecht zu den Spaltbacken verliefen. Bei photographischer Aufnahme des Eisenspektrums ergab sich, daß zwei sehr enge Linien, die senkrecht zu den

Spektrallinien verliefen, quer durch das ganze Spektrum gingen. Der Reduktionsfaktor ergab sich aus der Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem Abstand dieser beiden Linien voneinander und dem Abstand zwischen den beiden auf die Glasplatte geätzten Strichen. Zur Erleichterung der numerischen Rechnungen maß ich d in Umdrehungen der Schraube an der Teilmaschine und rechnete R auf dieselbe Einheit um und multiplizierte es mit dem obengenannten Reduktionsfaktor. Messungen, die sich über die ganze Platte erstreckten, zeigten keine wahrnehmbaren Unterschiede im Abstand der beiden Linien; somit gilt derselbe Wert von R für alle Messungen.

Für jede einzelne Spektrallinie wurde nur der Durchmesser der beiden Mittelstreifen gemessen; es stellte sich nämlich heraus, daß die äußeren Streifen gar nicht zur Erhöhung der Messungsgenauigkeit beitrugen. Statt für jeden Streifen die Wellenlänge besonders zu bestimmen, berechnete ich den Durchmesser des inneren Streifens aus dem bekannten Durchmesser des zweiten nach der Beziehung:

$$d_1^2 = d_2^2 - \frac{8\,R^2}{P_2}, \tag{3}$$

wo sich die Indizes 1 und 2 auf den inneren bzw. den zweiten Streifen beziehen. Die beiden Werte wurden dann zu einem Mittel vereinigt und die Berechnung der Wellenlänge ausgeführt.

Elimination der Phasenänderung.

Die wahre Natur der Phasenänderung, die auftritt, wenn Licht von einem Metall reflektiert ist, kennen wir nicht, und nur aus Zweckmäßigkeitsgründen betrachten wir sie als auf einem Eindringen des Lichtes in die Metalloberfläche beruhend. Legen wir nun diese Deutung der Phasenänderungserscheinung zugrunde, so wird offenbar der wahre senkrechte Abstand zwischen den Ebenen, an denen das Licht seine Richtung wechselt, größer sein als der Abstand zwischen den geometrischen Oberflächen der Silberschichten. Nun ist weiter Silber für blaues Licht durchlässiger als für rotes, und folglich wird sich die Tiefe des Eindringens und damit der Abstand der Platten beim Durchlaufen des Spektrums ändern. Statt die Tiefe dieses Eindringens für irgendeine gegebene Wellenlänge tatsächlich zu messen, erschien es zweckmäßiger, den gesuchten Korrektionsfaktor aus einer kleinen Größe ε zu berechnen, welche der Ordnungszahl P des Streifens hinzugefügt, oder von ihr ab-

gezogen werden muß, damit die Tiefe des Eindringens ebenso groß wird wie bei der grünen Vergleichslinie des Kadmiums, für die ε willkürlich gleich Null gesetzt wurde. Wenn die Wellenlängen im ganzen Spektrum überall genau bekannt wären, so würde es möglich sein, ε aus Messungen mit nur einem *Etalon* zu berechnen. Setzen wir beispielsweise ε_g für die grüne Cd-Linie (λ_g) gleich Null, so wird der Wert ε_r für die rote Cd-Linie (λ_r) durch die Beziehung:

$$P_r + \varepsilon_r = P_g \frac{\lambda_g}{\lambda_r}\left(1 + \frac{d_g^2}{8R^2} - \frac{d_r^2}{8R^2}\right)$$

gegeben, aus welcher

$$\varepsilon_r = P_g \frac{\lambda_g}{\lambda_r}\left(1 + \frac{d_g^2}{8R^2} - \frac{d_r^2}{8R^2}\right) - P_r \tag{4}$$

folgt. Leider kennen wir aber nur die Wellenlängen der roten und der grünen Cd-Linie genau und müssen daher ein anderes Verfahren wählen, um die Werte für ε für das übrige Spektrum zu finden, wo keine genauen Wellenlängenmessungen vorliegen. Die Tiefe des Eindringens, und folglich der Wert von ε, hängen nun nicht von der Entfernung der Platten ab, und der Einfluß des Eindringens kann daher, wie weiterhin gezeigt werden wird, durch Messungen bei zwei verschiedenen Plattenabständen eliminiert werden. Nach Auswertung der unbekannten Wellenlänge λ kann man ε aus einer der beiden Gleichungen (5a) und (5b) finden. Im folgenden beziehen sich P und d auf den größeren, P' und d' auf den kleineren Plattenabstand, und λ_s bezieht sich auf die grüne Cd-Linie. Es ist nun:

$$P + \varepsilon = P_s \frac{\lambda_s}{\lambda}\left(1 + \frac{d_s^2}{8R^2} - \frac{d^2}{8R^2}\right), \tag{5a}$$

$$P' + \varepsilon = P_s' \frac{\lambda_s}{\lambda}\left(1 + \frac{d_s'^2}{8R^2} - \frac{d'^2}{8R^2}\right). \tag{5b}$$

Subtrahieren wir und lösen nach λ auf, so erhalten wir:

$$\lambda = \lambda_s \frac{P_s\left(1 + \frac{d_s^2}{8R^2} - \frac{d^2}{8R^2}\right) - P_s'\left(1 + \frac{d_s'^2}{8R^2} - \frac{d'^2}{8R^2}\right)}{P - P'}. \tag{6}$$

Da die Wellenlänge der roten Cd-Linie bekannt ist, so wurde die Phasenänderung für diese Wellenlänge aus dem Ausdruck (4) berechnet. Andererseits wurde die Phasenänderung für die kürzeste gemessene Eisenlinie ($\lambda = 4282$) aus Gleichung (5) bestimmt. Diese Messungen werden weiter unten in extenso mitgeteilt werden. Statt die mühselige Arbeit auszuführen, die Phasenänderung für jede einzelne gemessene Linie zu berechnen, zeichnete ich eine Kurve, welche die Änderungen von ε als Funktion von λ darstellt und

brachte dann die aus dieser Kurve entnommene Korrektion an den mit dem größeren Plattenabstand erhaltenen Messungsergebnissen an.

Wenn man nicht die Dispersion der Luft berücksichtigt, braucht man an den gewonnenen Messungsergebnissen keine Korrektionen anzubringen, um sie auf die Normalverhältnisse von Temperatur und Druck zu reduzieren. Die Rechnungen zeigen, daß für das hier untersuchte Spektralgebiet die Korrektionen für die Dispersion der Luft vollständig unterhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen und daher nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Zahlenmäßige Ergebnisse.

Die hier mitgeteilten Messungen geben einen Durchschnitt für eine Reihe vollständiger Beobachtungsreihen. Wie bereits erwähnt, wurden die zur Berechnung der Wellenlängen für die Eisenlinien benutzten Messungen an einer mit dem größten Plattenabstande gemachten photographischen Aufnahme vorgenommen, weil in diesem Falle die Streifen viel schärfer und ihre Ordnungszahl höher war.

Phasenänderung.

Dünnes Etalon: $2t = 5{,}3084081$ mm

$\frac{1}{8R^2} = 0{,}0000041867$

$\lambda =$ **5085,824** (Cd) $\qquad P_g =$ **10,437**

$d_1 = 3{,}878 \qquad d_1^2 = 15{,}04 \qquad \left.\begin{array}{l} d_1^2 = 15{,}04 \\ d_1^2 = 15{,}00 \end{array}\right\} 15{,}02$

$d_2 = 6{,}155 \qquad d_2^2 = 37{,}88$

$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0{,}00006288.$

$\lambda =$ **6438,4722** (Cd) $\qquad P_r =$ **8,244**

$d_1 = 4{,}859 \qquad d_1^2 = 23{,}61 \qquad \left.\begin{array}{l} d_1^2 = 23{,}61 \\ d_1^2 = 23{,}69 \end{array}\right\} 23{,}65$

$d_2 = 7{,}257 \qquad d_2^2 = 52{,}67$

$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0{,}00009902.$

Aus Gleichung (4) berechnet sich: $\varepsilon_r = +\,0{,}009.$

Dickes Etalon: $2t = 8{,}8539049$ mm

$\frac{1}{8R^2} = 0{,}0000041867$

$\lambda =$ **5085,824** (Cd) $\qquad P_g =$ **17,408**

$d_1 = 3{,}687 \qquad d_1^2 = 13{,}59 \qquad \left.\begin{array}{l} d_1^2 = 13{,}59 \\ d_1^2 = 13{,}63 \end{array}\right\} 13{,}61$

$d_2 = 5{,}230 \qquad d_2^2 = 27{,}35$

$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0{,}00005698.$

$\lambda = \mathbf{6438,4722}$ (Cd) $\quad P_r = \mathbf{13,751}$

$d_1 = 3,100 \quad d_1^2 = 9,61 \quad d_1^2 = 9,61$
$d_2 = 5,196 \quad d_2^2 = 27,00 \quad d_2^2 = 9,63 \Big\} 9,62$

$$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0,00004028.$$

Aus Gleichung (4) berechnet sich: $\varepsilon_r = +0,011$.

Wir erhalten somit als Mittelwert aus beiden Bestimmungen:

$$\begin{array}{r} 0,009 \\ 0,011 \\ \hline +\mathbf{0,010} \end{array}$$

Es ist also:

$$\varepsilon_r = \mathbf{0,010} \text{ für } \lambda = \mathbf{6438,4722}.$$

Dickes Etalon: $2t = 8,8539049$ mm

$\frac{1}{8R^2} = 0,0000041867$

$\lambda = \mathbf{4282,411}$ (Fe, nach Fabry und Buisson) $\quad P = \mathbf{20,674}$

$d_1 = 3,507 \quad d_1^2 = 12,30 \quad d_1^2 = 12,30$
$d_2 = 4,893 \quad d_2^2 = 23,94 \quad d_1^2 = 12,38 \Big\} 12,34$

$$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0,00005166.$$

Dünnes Etalon: $2t = 5,3084081$ mm

$\frac{1}{8R^2} = 0,0000041867$

$\lambda = \mathbf{4282,411}$ (Fe, nach Fabry und Buisson) $\quad P = \mathbf{12,395}$

$d_1 = 4,071 \quad d_1^2 = 16,57 \quad d_1^2 = 16,57$
$d_2 = 5,981 \quad d_2^2 = 35,77 \quad d_1^2 = 16,49 \Big\} 16,53$

$$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0,00006921.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (6) ein, so erhalten wir

$$\lambda = 4282,4117.$$

Aus den Gleichungen (5a) und (5b) erhalten wir schließlich:

$$\varepsilon = -\mathbf{0,20} \text{ für } \lambda = \mathbf{4282,4117}.$$

Die Schwankungen der Phasenänderung als Funktion von λ werden durch die ausgezogene Kurve in Figur 5 dargestellt. Die gestrichelte Kurve ist der Arbeit von Fabry und Buisson entnommen, der mit R bezeichnete Punkt der Arbeit von Lord Rayleigh und der mit E bezeichnete der Arbeit von Eversheim. Obgleich in allen Fällen das Silber auf chemischem Wege niedergeschlagen

worden war, sind die Werte von ε für dieselbe Wellenlänge doch sehr stark voneinander verschieden, weil sie eben von der Schichtdicke und der Oberflächenbeschaffenheit der Silberschicht abhängen.

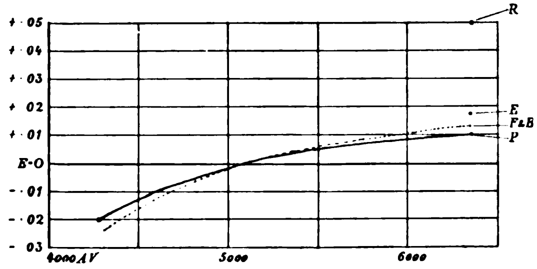


Fig. 5.

Da es nicht möglich ist, Silberschichten mit vollkommener Genauigkeit zu reproduzieren, so ist eine Bestimmung der Werte von ε für jeden Satz von Silberschichten erforderlich.

Um zu zeigen, wie ich die Werte für die Wellenlänge erhalten habe, gebe ich hier eine typische Berechnung in extenso wieder:

$\lambda = 5506{,}785$ (Fe, nach Fabry und Buisson).

Dickes Etalon: $2t = 8{,}8539049$ mm $\quad P = 16{,}077$

$$\varepsilon = +\,0{,}005$$

$$\begin{array}{lll} d_1 = 4{,}170 & d_1^2 = 17{,}39 & d_1^2 = 17{,}39 \\ d_2 = 5{,}688 & d_2^2 = 32{,}35 & d_1^2 = 17{,}50 \end{array} \Big\}\ 17{,}445$$

$$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0{,}000073 04.$$

Für $\lambda = 5085{,}824$ (Cd) ist: $P = 17{,}408$

$$\frac{d_1^2}{8R^2} = 0{,}00005698$$

$$\varepsilon = 0{,}00$$

$$17{,}408 : 16{,}077005 = 1{,}08278874$$

$$\begin{array}{r} 1{,}00005698 \\ -\ 0{,}00007304 \\ \hline 0{,}99998394 \end{array}$$

$$\lambda = 5085{,}824 \cdot 1{,}08278874 \cdot 0{,}99998394$$

$$\lambda = \mathbf{5506{,}784}.$$

Die folgende Tabelle enthält die Wellenlängen, welche ich bestimmt habe, sowie die Werte anderer Forscher, welche dieselben Eisenlinien gemessen haben.

1. Pfund (1908)	2. Fabry und Buisson (1906)	3. Fabry und Buisson (1908)	4. Eversheim (1907)
4282,412	4282,411	4282,407	4282,413
4315,094	4315,093	4315,089	
4352,744	4352,745	4352,741	
4427,316	4427,318	4427,314	
4494,574	4494,576	4494,572	4494,581
4531,156	4531,159	4531,155	
4859,757	4859,759	4859,756	4859,761
4878,225	4878,229	4878,226	
4903,327	4903,327	4903,324	
4919,007	4919,009	4919,006	
5001,885	5001,883	5001,880	
5167,495	5167,495	5167,492	
5232,958	5232,960	5232,958	5232,963
5434,531	5434,532	5434,530	
5455,617	5455,618	5455,616	
5497,523	5497,523	5497,521	
5506,784	5506,785	5506,783	
5586,772	5586,772	5586,770	
5615,659	5615,660	5615,658	
6191,568	6191,570	6191,569	
6230,731	6230,733	6230,732	
6393,611	6393,612	6393,613	
6494,992	6494,994	6494,994	

Genauigkeit der Ergebnisse.

Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmungen ist stark abhängig von dem Grade der Genauigkeit, mit der man die Streifendurchmesser bestimmen kann. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß die Ablesungen an einem gut ausgebildeten inneren Ring sich mit einer Abweichung von nicht mehr als $^1/_{500}$ bis $^1/_{600}$ wiederholen lassen. Das ist indessen keine richtige Prüfung. Meine Schätzung der Messungsgenauigkeit beruht auf einem Vergleich zwischen Ergebnissen, die in einem Zeitraum von etwa 24 Stunden erhalten worden sind (bei denen also der Einfluß des visuellen Gedächtnisses ausgeschaltet ist, sowie auf einer Berechnung der Differenzen zwischen den Quadraten der Durchmesser aufeinanderfolgender Ringe (die konstant und gleich $\frac{8R^2}{p}$ sein mußte). Das Ergebnis dieser Proben zwingt mich zu der Folgerung, daß die höchste Genauigkeit, die ich für die Durchmesser der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Streifen in Anspruch nehmen kann, etwas besser ist als $^1/_{150}$, was durchschnittlich 0,004 Å.-E. entspricht.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Ergebnissen recht befriedigend ist. Ich habe auch die Ergebnisse von Eversheim mit aufgeführt; indessen ist es vielleicht nicht richtig, zwischen seinen Ergebnissen und den übrigen einen Vergleich anzustellen, weil er seine Untersuchungen größtenteils auf der brechbareren Seite der grünen Kadmiumlinie angestellt hat, wo er selbst keine Bestimmung der Phasenänderung vorgenommen hat. Es ist zu beachten, daß den drei Spalten 1, 2 und 4 der Tabelle der Michelsonsche Wert für die Wellenlänge der roten Kadmiumlinie ($\lambda = 6438{,}4722$) zugrunde liegt, während der Spalte 3 die spätere Bestimmung von Fabry und Benoit ($\lambda = 6438{,}4696$) zugrunde gelegt ist. Um die Werte in den Spalten 1 und 3 auf dieselbe Grundlage zurückzuführen, muß man von den Werten in Spalte 1 ungefähr 0,0020 Å.-E. abziehen. Bringt man diese Änderung an, so findet man, daß der Unterschied zwischen diesen beiden Spalten an keiner Stelle den Betrag von 0,004 A.-E. überschreitet.

Beim Versuch, die Phasenänderung ε für die blaue Kadmiumlinie zu berechnen, setzte ich in Gleichung (4) die Michelsonschen Werte ein und fand ausnahmslos, daß ε größer als Null war, statt kleiner. Der Umstand, daß Lord Rayleigh und Eversheim ähnliche Unregelmäßigkeiten gefunden haben, scheint darauf hinzuweisen, daß der Michelsonsche Wert für die blaue Kadmiumlinie (4799,9107) zu klein ist. Es ist zu bedenken, daß diese Linie nicht einzeln ist, sondern aus einem Komplex von mindestens drei Linien besteht, und wenn auch Michelsons Bestimmung des Schwerpunktes dieses Komplexes, bei dem von ihm benutzten Plattenabstand, zweifellos richtig ist, so scheint es doch einstweilen nicht ratsam, diese Linie zu genauen Wellenlängenbestimmungen zu verwenden.

Die Genauigkeit der hier mitgeteilten Ergebnisse ist keineswegs die größte, welcher die Methode fähig ist. Der Hauptfehler, den man in der benutzten Anordnung finden kann, liegt in der geringen Dispersion des Gitters und dem kleinen Durchmesser der inneren Streifen. Ohne hierauf im einzelnen einzugehen, beschränke ich mich darauf, zu erwähnen, daß der nächste Schritt in einer Neukonstruktion des Apparates unter Verwendung von Spiegeln mit größerer Brennweite, eines Gitters mit größerer Dispersion und von solchen Etalons sein wird, die den Interferometerplatten einen größeren Abstand geben. Weiter soll versucht werden, Schichten

von Spiegelmetall oder Magnalium durch Kathodenzerstäubung niederzuschlagen, so daß die Streifen im Ultraviolett in bezug auf ihre Schmalheit mit denen im sichtbaren Spektrum vergleichbar werden. Durch diese Änderungen hoffe ich, die Wellenlängen der Eisenlinien vielleicht bis auf 0,001 bis 0,002 Å.-E. genau festlegen zu können.

Diese Arbeit wurde mir durch die Freigebigkeit des Bache Fund ermöglicht, aus welchem dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Ames, für die Zwecke dieser Untersuchung eine größere Summe zur Verfügung gestellt worden war.

Anmerkungen.

1) Fabry and Perot, Astrophys. Journ. **15.** 261. 1902.
2) Kayser, Astrophys. Journ. **19.** 157. 1904.
3) Fabry et Buisson, C. R., Juli 1906, März 1908.
4) Eversheim, Astrophys. Journ. **26.** 172. 1907; diese Zeitschr. **5.** 152. 1907.
5) Fabry and Perot, Astrophys. Journ. **15.** 73. 1902.
6) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **11.** 685. 1906.
7) Eversheim, a. a. O.
8) Zeeman, Phys. Zeitschr. **9.** 209. 1908.
9) Pfund, Astrophys. Journ. **4.** 296. 1908; diese Zeitschr. **6.** 326. 1908.

Johns Hopkins University, im Mai 1908.

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Die Theorie der photographischen Prozesse, Teil 3: Das latente Bild und seine Zerstörung.

(Gekürzter Bericht.)

Von S. E. Sheppard, D. Sc. und C. E. K. Mees, D. Sc.

Aus dem Englischen übersetzt von Kurt Gebhard, Marburg.

Im folgenden sind die Ergebnisse von Untersuchungen kurz zusammengefaßt, die später genauer mitgeteilt werden sollen[1]). Es handelt sich um die Bildung des sogenannten „latenten" Bildes auf photographischen Schichten, dessen Zerstörung durch chemische Eingriffe, und um den Wert dieser Ergebnisse für die Kenntnis der Natur des Produktes, welches bei der Belichtung von Halogensilber

entsteht, und um seinen Einfluß (lat. Bild) bei dem Zustandekommen der Reduktion.

Teil 1. Die Bedingungen, unter welchen Haloidemulsionen entwickelungsfähig sind.

Die wesentliche Reaktion bei der Entwickelung kann durch die Gleichung $Ag^{\cdot} + R'' = Ag(met.) + R'$ ausgedrückt werden. Es ist ziemlich schwierig, eine umfassende und charakteristische Definition des Entwickelungsvorganges, zum Unterschied der gewöhnlichen Reduktion von $Ag^{\cdot}$-Ionen zu metallischem Ag zu geben, um so mehr, als das Wort „entwickeln“ in verschiedenem Sinne gebraucht wird. Vielleicht ist es nicht möglich, eine scharfe Grenzlinie zu ziehen, der innere Mechanismus der Reaktion jedoch wird im folgenden klarer werden; eine Untersuchung von einem der Verfasser[2]) hat die Umkehrbarkeit der oben erwähnten Reaktion für die Entwickelung gezeigt. Daher strebt die Reaktion $Ag^{\cdot} + R'' = Ag + R'$ unabhängig von Entwickelungsfähigkeit einem Gleichgewichtszustande zu, wobei es nicht nötig ist, daß met. Ag fällt. Das met. Ag kann in Lösung bleiben, wenn das Potential des reduzierenden Ions nicht zu hoch ist. Es gibt noch zwei weitere Möglichkeiten: Es kann entweder eine kolloidale Silberlösung entstehen, die unter bestimmten Bedingungen stabil ist, durch Elektrolyse jedoch koaguliert wird; oder aber die Grenze des metastabilen Zustandes wird aus irgendeinem Grunde herabgedrückt, dann fällt met. Silber nieder. Man erhält[3]) in Übereinstimmung mit der „Silberkern“-Theorie der Entwickelung bei Gegenwart von gediegenem Silber und den gewöhnlich reduzierenden Agentien eine vollständige Reduktion des Gelatine-Halogenidkorns[4]). Jegliche Einwirkung, welche die Grenze des metastabilen Zustandes der Silberlösung zu erniedrigen strebt, macht das Halogenid entwickelungsfähig. Die oben erwähnte Untersuchung zeigt, daß die Reduktion bei der Entwickelung in zwei Perioden geteilt werden kann, eine anfängliche Induktionsperiode, deren Länge hauptsächlich von dem chemischen Prozeß abhängt, während in der zweiten die Schnelligkeit besonders von der Quantität der die induzierten Körner reduzierenden Ionen abhängt. Mischt man verschiedene Substanzen innig mit dem Korn, wobei wahrscheinlich eine feste Lösung[5]) entsteht, so kann die Induktionsperiode stark gekürzt werden und Entwickelungsfähigkeit resultieren. Als Keime für Trockenplatten kamen folgende zu Verwendung:

a) Ag, welches als kolloidales Silber bei der Behandlung mit einer Lösung von $AgNO_3$ erhalten war, der dann Eisennitrat eingeimpft wurde (nach Carey Lea). Durch verdünnte Salzsäure entstand metallisches Silber, und im Entwickler nahm die Reduktion ihren Fortgang.

b) Au, durch Behandeln der Gelatineschicht (Platte) mit $AuCl_3$.

c) Pt, ebenso wie unter b), besser aber durch die Einwirkung von Eisenoxalat.

d) Ag_2S, durch Behandlung mit Polysulfiden, Eisenoxalat und angesäuerte Natriumthiosulfatlösung.

e) Gasionen; eine durch Entwickler getränkte Platte, die zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt war, wurde in einiger Entfernung über eine Gasflamme gehalten.

Aus dem Folgenden scheint bestimmt hervorzugehen, daß die Kürzung der chemischen Induktionsperiode durch Herabdrückung der Grenze des metastabilen Zustandes der wesentliche Punkt für die Entwickelungsfähigkeit ist. Eine Lösung von $AgNO_3$-Gelatine, die durch 10proz. Gelatinelösung zum Erstarren gebracht war, gab bei der vorsichtigen Behandlung mit ammoniakalischer Pyrogallollösung, — besser noch mit Eisenfluorid — metallische Ringe, die in regelmäßigen Zwischenräumen gelagert waren, und eine gleichmäßig gefärbte Schicht. Erstere sind die bekannten Liesegang[6])-Ringe, die von Ostwald als eine Bestätigung der Theorie des metastabilen Zustandes angesehen werden, und von Morse und Pierce[7]) für Silberchromat quantitativ untersucht wurden.

Nicht emulsioniertes Halogensilber und der Einfluß der Gelatine.

Eine Untersuchung über die Wirkung des Lichtes und reduzierender Agentien auf rein niedergeschlagene Bromsilberschichten bestätigte die Ansicht von Abney und Schaum[8]), daß die Gelatine mechanisch oder chemisch die Reduktion durch Entwickelung verzögert. Nun fand Jaffé[9]) in Studien über Sättigung, daß das Leben einer Lösung stets länger dauerte, wenn sie anfangs öfters filtriert worden war.

Die mechanische Entfernung von „Keimen" erhöhte die Grenze des metastabilen Zustandes. Unsere Versuche deuten darauf hin, daß die Gelatine eine Schirmwirkung gegen „Keimimpfwirkung" ausübt und so mechanisch die Reduktion verzögert. Teils bildet

sie auch feste Lösungen mit dem Halogenid, und komplexe Ionen mit dem Ag-Ion; beides zusammen erhöht die Stabilität der Halogenide.

Aus alle diesem scheint hervorzugehen, daß eine notwendige und hinreichende Bedingung für „Entwickelungsfähigkeit" auf dem Zustandekommen von neuen Substanzen in dem Halogensilberkorn beruht. Der entwickelungsfähige Zustand kann durch die Einwirkung verschiedener Energiearten zustande kommen, die im folgenden angeführt sind[10]):

a) Schwingungen des Äthers vom Infraroten bis zum Ultravioletten.
b) Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, und die β- und γ-Strahlung der radioaktiven Körper.
c) Mechanischer Zwang oder Druck.
d) Hitze.
e) Chemische Einwirkung.

Einstweilen wollen wir nur die erste Form betrachten, wie sie bei dem gewöhnlichen photographischen Prozeß zur Wirkung kommt. Es würde jedoch zu weit führen, seine Natur nach den verschiedenen physikalischen und chemischen Theorien hin zu diskutieren. Es ist fast unmöglich, sich das Zustandekommen des latenten Bildes bei bestimmten chemischen Reaktionen nach einer physikalischen Theorie zu erklären. So z. B. die oben erwähnte Abkürzung der Induktion bei der Reduktion; das Vorhandensein eines Bildes, welches man nach dem Fixieren entwickeln kann, und besonders die Zerstörung des latenten Bildes durch halogenisierende oder oxydierende Mittel. Wir haben eine ziemlich eingehende Untersuchung über die Wirksamkeit der letzteren gemacht und fassen sie in folgendem zusammen.

Teil 2. Die Zerstörung des latenten Bildes.

A. Einwirkung von Oxydationsmitteln nach der Belichtung.

Es ist öfters behauptet worden, daß halogenisierende und oxydierende Agentien das latente Bild nicht wirklich zerstören, sondern nur die Entwickelung verzögern. Sterry[11]) z. B. glaubt, daß sie verzögernd wirken, was er sekundäre Entwickelung nannte, worunter eine vermutete Verstärkung des anfänglichen gebildeten Bildes durch Silber der benachbarten Teilchen zu verstehen ist. Unsere Untersuchungen über den Einfluß von Chromsäure nach der Belichtung führten zu folgenden Schlüssen:

Platten wurden eine bestimmte Zeit in eine Chromsäurelösung unter ständiger Bewegung gebadet, kurz abgespült und entwickelt[12]) Die Plattenkurven waren am oberen Ende verzerrt, aber log *i* und $\gamma \infty$ unverändert. Die Geschwindigkeitskonstante *k* der Entwickelung war vermindert, ungefähr proportional der Stärke des angewendeten Chromsäurebades. Längeres Waschen hob die Wirkung nie vollständig auf, aber verminderte sie. Die Werte von *k* (Geschwindigkeit der Entwickelung) nahmen bei längerem Baden in Chromsäurelösung ab, erreichten schließlich ein Minimum für alle Konzentrationen, während die Funktion der Wirkung auf *k* unabhängig von der Konzentration war.

Hieraus schließen wir, daß die Chromsäure irreversibel in der Schicht absorbiert ist, wahrscheinlich sowohl von der Schicht, als auch vom Halogensilber, mit letzterem eine Art feste Lösung bildend. Frisch gefälltes Bromsilber wurde durch Chromsäure gelb gefärbt, und man kann durch langes Waschen diese Färbung nicht entfernen. Das zurückgehaltene Oxydationsmittel verzögert dann die Entwickelung, indem es die Entwickelung in der Schicht oxydiert. Diese Ansicht wurde auch durch folgende Beobachtung bestärkt. Platten wurden nach der Behandlung in Chromsäure in einer Lösung von Natriumsulfit gebadet, wobei *k* wieder seinen normalen Wert annahm infolge von Reduktion der Chromsäure. Die Reaktion mit Natriumsulfit erlaubt uns ohne Zweifel zu dem Schluß zu kommen, daß das latente Bild durch Einwirkung von Chromsäure zerstört wird, d. h. log *i* und $\gamma \infty$ wurden geändert. Nach der Behandlung mit Natriumsulfit nahm *k* wieder seinen normalen Wert an, und jede Änderung von γ entsteht nun ausschließlich durch eine Verkleinerung der Masse des latenten Bildes. Die folgende Tabelle gibt die Resultate für $^1/_{50}$ norm. CrO_3, bei nachfolgender Behandlung mit $^1/_{10}$ norm. Na_1SO_3; alle Platten wurden in m/20 Hydrochinon fünf Minuten entwickelt:

t = Dauer des Bades in Chromsäure (in Minuten).

	$t = 0$	2	20	40	120
γ	1,65	1,65	0,77	0,48	0,34
log *i* . . .	1,25	1,25	1,30	1,50	1,80

Die Geschwindigkeit der Zerstörung des latenten Bildes nahm rasch mit steigender Konzentration von Chromsäure zu. Es scheint eine Reoxydation (wahrscheinlich das in Betracht kommende freigewordene Halogen aus einer Verbindung mit Gelatine) eines Re-

duktionsproduktes vorzuliegen, das sich in fester Lösung mit den normalen Halogenid befindet.

B. Desensibilisatoren.

Platten, die man vor der Exposition in bestimmten Metallsalzlösungen badet, zeigen dem Licht gegenüber eine geringe Empfindlichkeit, selbst nach längerem Waschen[13]). Wir fanden Salze mit folgenden Kationen unwirksam, H, K, Ba, Mg, Mn, Co, Ni, Fe'', Zn, Mo, Cr (?), Ag, Pb, Th. Wenn Platten kurz vor der Entwickelung mit Eisenoxalat in Kupfersulfat getaucht werden, zeigt sich kein Einfluß. Läßt man sie einige Zeit stehen, so wird zu kleiner, und das latente Bild wird in ähnlicher Weise zerstört wie durch Chromsäure. Benetzt man aber die Platte kurz vor der Exposition, so wird der Wert von $\log i$ stark vergrößert, d. h. die Empfindlichkeit vermindert, aber $\gamma \infty$ und k bleiben unverändert.

Die Desensibilisatoren kann man nach ihrer eigentümlichen Wirkung in zwei Klassen teilen, entweder a) sie ändern das empfindliche Salz vor der Exposition oder b) die Wirkung tritt während der Exposition ein durch Umkehrung der photochemischen Reaktion. Ersteres würde mit der Reifungstheorie übereinstimmen, die annimmt, daß sich während des Prozesses eine kleine Menge des Licht-Reduktionsproduktes bildet. Die zweite Ansicht bedingt, daß trotz des langen Waschens etwas von dem desensibilisierenden Salze zurückgehalten wird, eine Annahme, die durch einige Versuche mit Metolentwickelung bestätigt wurde. Folgende experimentelle Ergebnisse mit Eisenoxalatentwickelung bestätigen ganz die Theorie, daß Desensibilisatoren während der Exposition die photochemische Reaktion umkehren, und nicht durch Veränderung des empfindlichen Salzes:

I. Feuchte und trockene Schichten. — Wir haben Sterrys Ergebnis bestätigt: daß nämlich feuchte Schichten weniger empfindlich sind als trockene, aber ein höheres $\gamma \infty$ haben.

II. Dauer des Badens und Konzentration. — Die Wirkung durch $\log i$ gemessen, nimmt mit der Dauer des Badens zu und schwache Lösungen haben denselben Einfluß wie starke. Umgekehrt zeigen verschiedene Lösungen, die gleich lange wirksam sind, nachträglich aber lange ausgewaschen werden, dieselbe Wirkung. Sonst hängt letztere von Konzentration und Zeit ab.

III. Wiederempfindlichmachen. — Durch die Einwirkung einer

Lösung, die sich mit dem desensibilisierenden Ion verbindet oder es reduziert, erhält man teilweises oder vollständiges Wiederempfindlichwerden. Kupfersalze, Chinin und Benzaldehyd wirken in dieser Weise; während Eisenionen in Oxalsäurelösung nicht so wirksam sind. Dies läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß der Desensibilisator eine feste Lösung oder eine Verbindung mit dem Silbersalz bildet, wodurch die größte Menge absorbiert wird. Folgende Ergebnisse zeigen die relative Wirkung:

Platten gebadet in	H_2O	$CuSO_4$	$(UO_2)(NO_3)_2$	$FeCl_3$	$HgCl_2$
log *i*	1,95	0,50	0,59	1,79	nicht >2

Bis zu welchem Grade die Platten unempfindlich wurden, zeigen folgende Werte:

—	3,6	4,4	69	>100

Mechanismus des Desensibilisierens. — Es ist bemerkenswert, daß man schon mit sehr verdünnten Lösungen Wirkung erzielt. Z. B. erhielten wir bei $^1/_{100000}$ M. Kupfersulfat nach zweistündigem Bad vor der Exposition, log *i* (nicht gebadet), 1,60, log *i* (gebadet) 2,25.

Hier ist die desensibilisierende Wirkung des Wassers wahrscheinlich Spuren von Verunreinigungen zuzuschreiben; so liefert die Reaktion eine Erklärung für manche Mißerfolge bei der Emulsionsbereitung, wobei die Empfindlichkeit manchmal ohne stichhaltigen Grund vermindert wird. Fernerhin, exponiert man eine Platte, die Kupfersulfat enthält, lange genug um den Widerstand zu überwinden, der durch das Kupfersulfat hervorgerufen wird, so erhält man genügende Dichtigkeit, jedoch verschwindet das Bild nach einiger Zeit wieder. Eine sehr kleine Menge des Desensibilisators kann so fortdauernd das latente Bild zerstören. Die Reaktion kann als katalytisch angesehen werden. Von all den wirksamen Metallionen weiß man, daß sie bei oxydierenden und halogenisierenden Prozessen[14]) katalytisch wirken. Substanzen, wie Zinnsalze, Chinin, Mannit usw.[15]) hemmen den Verlauf der positiven Katalyse, indem sie auf das katalytische Ion einwirken, und verhalten sich daher als negative Katalysatoren. Die Katalyse ist wahrscheinlich auf eine Pseudokatalyse oder „Übertragungs"katalyse (Wagner, Ostwald) zurückzuführen, da das Kupfer wahrscheinlich eine bestimmte Rolle bei der Reaktion spielt, gemäß der Gleichung:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Ag \text{ (resp. } Ag^{\cdot}_2) = Ag^{\cdot} + Cu^{\cdot}, \qquad (a)$$

$$Cu^{\cdot} + 1/2O_2 = Cu^{\cdot\cdot} + O', \qquad (b)$$

das wiederentstandene Cu¨ nimmt dann von neuem bei der Zerstörung des Bildes teil.

Während der Exposition verhindert diese umkehrende Wirkung die Bildung des Reduktionsproduktes. Die Wirkung würde nach der Exposition verschieden sein, da das Reduktionsprodukt eine feste Lösung in dem normalen Halogenid bildet. Diese Ansicht der Katalyse einer umkehrbaren Reaktion wurde durch das Stärkerwerden des Fehlers bei intermittierender Belichtung in Gegenwart eines Desensibilisators bestärkt.

C. Das freiwillige Abklingen des latenten Bildes.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das latente Bild[16]) freiwillig abklingt, womit wir das Phänomen der Umkehrung in Einklang bringen können, und die Belichtung nach der Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsregel, welche besagt, daß die photochemische Wirkung einer Belichtung E dieselbe ist, einerlei, ob die Stärke oder die Zeit geändert wird, wenn nur $It = E$ konstant ist.

Abney[17]) und andere haben gezeigt, daß dieses Gesetz für photographische Platten nicht völlige Gültigkeit hat; daß es aber ein Gebiet gibt, welches ein Maximum der verfügbaren Energie zeigt. Bei der Nachprüfung dieser Versuche auf eine andere Art benutzten wir ein weites Gebiet von Intensitäten. Eine typische Tabelle ist folgende:

I	$t (D = l)$ in Sekunden	It	log (I 1000)
84,5	0,204	17,2	4,927
6,0	2,59	15,5	3,720
1,71	9,61	16,4	3,232
0,452	34,4	15,5	2,655
0,130	120	15,5	2,114
0,198	931	18,4	1,296
0,0074	4760	35,1	0,869
0,0056	6400	36,2	0,750

Die Abweichungen erhält man am besten folgendermaßen: Wenn die Werte von It, die die gleiche Wirkung ergaben, als Ordinate, die von I oder besser von log I als Abszisse aufgetragen werden, dann wird die resultierende Kurve bei Abwesenheit von Abweichungen eine gerade Linie parallel der x-Achse bilden, sonst zeigt die Kurve die Natur der Abweichungen. (Vergleiche Amagats $pv - p$ Kurven). Die Ergebnisse waren folgende:

a) Die Belichtung ist keine feste Funktion von *t*.

b) Sie ist unabhängig von dem Totalwert von *It*.

c) Sie ist relativ unabhängig von der Empfindlichkeit der Platte, d. h. sie beginnt in Beziehung zu dem Beharrungsvermögen an demselben Punkte[18]).

Die intermittierende Belichtung. — Eine andere Form der Reziprozitätsbelichtung ist die mit intermittierender Exposition. Diese ist von Abney und Englisch[19]) untersucht worden. Unsere Ergebnisse stimmen gut mit denen dieser Beobachter überein; dagegen zeigen sie für die praktische Ausführung, daß bei der Sensitometrie die Sektorenräder mit nicht mehr als 100 Umdrehungen in der Minute getrieben werden sollten, während die Unstimmigkeit unterhalb vernächlässigt werden kann. Allgemein läßt sich folgendes sagen:

I. Die Belichtung nimmt mit der Unterbrechung zwischen jeder Exposition in gleichem Verhältnis zu, wie die Sektorenwinkel kleiner werden.

II. Sie nimmt zu mit der Schnelligkeit der intermittierenden Belichtung.

III. Sie ist größer bei kleinen Intensitäten.

Englisch schreibt die Belichtung einer anfänglichen Induktion und ebenso den „Abklingungsverlusten" oder Deduktion zu. Diese letztere verdient hauptsächlich Beachtung. Verschiedene „Molekular"- und „Zwang"-Hypothesen sind vorgeschlagen worden, aber die eigenartige Natur von photochemischen Gleichgewichten scheint genügende Erklärung zu geben.

Abegg[20]) hat diese Phänomene mit der verringerten Lichtwirkung in Beziehung gebracht, die erhalten werden, wenn man die Platten durch die Glasseite belichtet. Nach den Untersuchungen von Luther[21]) scheint die fortdauernde Belichtung von Silberhalogeniden im Lichte in einem Gleichgewichtszustande zu endigen, in dem jede Lichtintensität im Gleichgewichte von einem Halogenpotential gehalten wird (einerlei, ob es ausgedrückt wird als Gasdruck, Losungsdruck oder elektrisches Potential). Bei den gewöhnlichen Expositionen erhielt man kein Gleichgewicht, weil diese zu kurz sind, und das Halogen durch Diffusion und eine Verbindung mit Gelatine entfernt wird. Die Diffusion tritt leichter auf der Schichtseite ein; diesem Umstande schreibt Abbeg die verlangsamte Wirkung durch Glas[22]) zu. Wird das auffallende Licht ab-

geschnitten, so wird die umgekehrte Reaktion nicht länger durch die Photodissoziation zurückgehalten und die Theorie stimmt hier gut mit den Ergebnissen überein, die durch intermittierende Belichtung erhalten wurden. Die Belichtung mit kleinen Intensitäten ist weniger leicht erklärlich, und vielleicht mit Vorgängen verknüpft, die der Dissoziation des Halogens vorangehen, auf die später noch zurückgekommen wird.

Umkehrung. — Die eigenartige Erscheinung der Umkehrung bei sehr langer oder intensiver Exposition hat noch keine befriedigende Erklärung gefunden. Versuche mit „verzögerter" Entwickelung [23]) zeigen, daß die charakteristischen Plattenkurven kein vollkommenes Bild des photochemischen Reaktionsverlaufes geben. Bei der Diffusionsperiode der Entwickelung [24]) ist es klar, daß eine Vermehrung des Lichtreduktionsproduktes jedes Kornes die Entwickelung nicht beschleunigen würde, während das freigewordene Brom, wenn es in der Schicht mechanisch zurückgehalten würde, den Entwickler oxydieren, wie wir es bei der Chromsäure sahen, und so zu einer augenscheinlichen Umkehr führen müßte.

Die Ergebnisse von Precht [25]) bei Platten, die einen Entwickler enthielten (Edinolsulfit) begünstigten diese Ansicht, da dann die Umkehrung sehr verzögert ist. Weisz [26]) hat in einer umfassenden Untersuchung dieser Erscheinung gezeigt, daß die Gerbungstheorie aufgegeben werden muß, und hält es für wahrscheinlich, daß eine Änderung des physikalischen Zustandes des Reduktionskernes eintritt.

Über die Natur des Reduktionsproduktes. — Man kann fast sicher annehmen, daß das latente Bild aus einer Substanz besteht, die weniger Halogen enthält. Die „freies Silber"-Theorie ist nicht in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Verhalten oxydierender Mittel, besonders Salpetersäure [27]) gegenüber. Nach den Untersuchungen von Luther [28]) über das Verhalten von Silber den Halogenen gegenüber, ist die Existenz der Subhalogenide Ag_2X wahrscheinlich, ebenso wie ihre Identität mit dem sichtbaren und latenten Bild; spätere Untersuchungen von Günther und Baur [29]) haben jedoch gezeigt, daß die Subhalide feste Lösungen in allen Verhältnissen mit normalen Halogeniden bilden können. Das verschiedene Verhalten von einzelnen Belichtungen Oxydationsmitteln gegenüber kann dann wie folgt erklärt werden: Infolge der Dicke der Schicht und der Absorption des Lichtes durch diese, gibt es

Lagen von Halogenidkörnern mit verschiedenem Betrag von Reduktionsprodukt in dem einzelnen Korn. Wenn Körner in den metallischen Zustand übergehen müssen, um ein sichtbares Bild zu geben (Schwellenwert), muß die entsprechende Belichtungszeit durch die Reoxydation verschoben werden, ansteigend im selben Verhältnis auf Zeit und Konzentration. Nimmt aber die betreffende Menge des Subhalids und seine Konzentration in dem Korn ab, dann muß das Potential des Oxydationsmittels steigen, oder in den stärker ausgesetzten Teilen werden noch genügend Körner bleiben, die ein hinreichendes Minimum von Subhaliden enthalten, um sie entwickelungsfähig zu machen.

Teil 3. „Reifen" und der photoelektrische Effekt.

Bevor wir die Ergebnisse unserer Arbeit über photographische Prozesse zusammenfassen, möchten wir kurz über den Prozeß des Reifens und über die Reaktion sprechen, die wahrscheinlich jeder chemischen Reaktion während der Belichtung vorangeht.

Reifen oder die Steigerung der Empfindlichkeit durch Erwärmung ballt die Partikelchen in wohlbekannter[30]) Weise zusammen und vermehrt die Opazität für Licht. Eine mögliche Erklärung der vor sich gehenden Veränderungen ist folgende: Man hält die Schwingungen des Lichtes für solche magnetelektrischer Natur, und ihre Absorption durch Resonanz bedingt. Die früher erwähnten Untersuchungen von Quincke zeigen, daß in Silbersalzemulsionen die Vermischung außerordentlich fein ist. Jede elektromagnetische Resonanz ist nicht nur durch die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Resonatoren und des umgebenden Mediums bedingt, sondern auch notwendigerweise durch ihre räumliche Verteilung. Tatsächlich nimmt die Schwingungsperiode mit der räumlichen Ausdehnung der Resonatoren, mit der Dichtigkeit der Berührung (packing) und mit dem dielektrischen Zustande des Mediums[31]) zu. Zsgimondy hat mit der ultramikroskopischen Methode[32]) gezeigt, daß Gelatine aus einer homogenen Basis besteht, die Klumpen enthält, deren Ausdehnung verschieden ist und von dem Zustand der Gelatine abhängt. In einer Emulsion bedingen diese Klumpen die Form und Verteilung des eingebetteten Halogensilbers. Sie können als die oben geforderten Resonatoren oder Gruppen von Resonatorensystemen angesehen werden und ihre Bildung als ein Ergebnis des Reifens. Hiervon hängt wahrscheinlich auch eine Änderung in der Zähigkeit der Gelatine beim Erwärmen ab, die von Schröder beobachtet wurde.

Der photoelektrische Effekt. — Wie bekannt, verlieren einige Metalle und andere Substanzen unter dem Einfluß von ultravioletten Licht eine negative Ladung. Die Größe der Wirkung geht Hand in Hand mit der Absorption und ist für die hauptsächlich absorbierte Region am größten. Die Silbersalze und viele als Sensibilisatoren benutzte Farbstoffe sind stark photoelektrisch. Man vermutet, daß das auffallende Licht Elektronen — sogenannte negative Teilchen — in Freiheit setzt, die an der Grenzfläche das Gas ionisieren und durch Diffusion entfernt werden oder, wenn ein elektrisches Feld zugegen ist, mit diesem im Gleichstrom bewegen. Es gibt übrigens noch einen anderen photoelektrischen Effekt. Viele Substanzen, und besonders Silber und Silbersalze, zeigen einen Unterschied des Potentials, wenn sie in einem Elektrolyten gebadet werden und man die eine Elektrode dem Licht aussetzt. M. Wildermann[33]) glaubt, gestützt auf eingehende Studien dieser Erscheinung, daß der Lösungsdruck der belichteten Platte vergrößert wird. Nach H. Scholl[34]) erleidet Silberjodid im Licht eine Art Dissoziation, deren Folge AgI-Ionen und negative Elektronen sind. Letztere sind viel beweglicher als elektrolytische Ionen in festem Jodsilber und übertragen auf dieses metallische Leitfähigkeit. Daher müssen wir annehmen, daß bei der empfindlichen Schicht das Elektron frei wird, nicht nur an der begrenzenden Oberfläche, sondern auch so tief in der Schicht, als die Stärke des Lichtes genügt.

Dies kann man als die zuerst eintretende photochemische Veränderung ansehen. Joly[35]) hat die Beziehungen des photochemischen Effektes in Zusammenhang gebracht. Er glaubt, daß das latente Bild auf ionisierten Atomen oder Molekeln aufgebaut ist und hierauf erst die chemische Wirkung der Entwickelung einsetzt. Aber die vermutete Stabilität der freien elektrischen Ladungen bleibt unerklärt[36]), ebenso wie die Zerstörung des latenten Bildes durch oxydierende Agentien. Es scheint jedoch wahrscheinlich, daß das in Freiheit gesetzte Elektron eine chemische Veränderung hervorbringt (wenn Temperatur und die anderen Bedingungen günstig sind), und daß das Produkt, wenn es sich noch unterhalb der Schwelle der Wahrnehmung befindet das latente Bild bildet. Der Prozeß kann wie folgt geschrieben werden:

$$Ag^{\cdot} + Br' + \odot + G^{\cdot} = Ag\,(\text{met.}) + Br + G,$$

oder

$$2\,Ag^{\cdot}\ \text{etc.} \longrightarrow Ag_2^{\cdot}\ \text{(Subhaloid-Theorie)},$$

wobei *G* ein Molekül ist, welches durch den photoelektrischen Prozeß positiv geladen wird zu *G*˙ (Molion).

Wahrscheinlich können viele Erscheinungen der photographischen Induktion durch diese Theorie erklärt werden. Ebenso gibt sie eine Erklärung für die Wirkung der Farbstoffe als Sensibilisatoren für ihr eigenes Gebiet der Absorption, da die von dem Farbstoff in Freiheit gesetzten Elektronen den gleichen Einfluß wie vorher haben würden.

Zusammenfassung.

Der photographische Prozeß besteht kurz gesagt in dem Übergang von ionisiertem Silber in den metallischen Zustand, mit einer wahrscheinlich dazwischen liegenden Suboxydationsstufe. Wir können daher unsere bis jetzt erhaltenen Ergebnisse folgenderweise zusammenfassen:

1. Das Reifen hängt ab von:

a) der Bildung mitschwingender Systeme.

b) der Bildung eines (intermediären) Reduktionsproduktes.

Funktion der Gelatine: bildet Resonatoren und befördert die Reduktion.

2. Belichtung; Licht wird absorbiert und Elektronen in Freiheit gesetzt, die das Halogensilber und umgebende Gas ionisieren.

Funktion der Gelatine: hohe Dielektrizitätskonstante, photoelektrisch, hält die Elektronen fest.

Funktion des Gases:[37]) dementsprechend ob es Elektronen entfernt oder nicht, kann es die Empfindlichkeit vermindern. Elektronen können entweder von dem Halogenid oder von den Sensibilisatoren ausgesendet werden.

3. Ionisation führt zu chemischer Reduktion: elektrolytisch dissoziiertes Halogensilber wird durch Mitwirkung von Elektronen und positiven Atomen oder Molionen entladen.

Funktion der Gelatine: verbindet sich mit freiem Halogen.

Die Reduktion endigt wahrscheinlich in einem Subhalogenid Ag_2X, in fester Lösung. Die Reaktion ist umkehrbar, ein bestimmter Halogendruck entspricht einer gewissen Lichtintensität.

Zerstörung des latenten Bildes:

a) Freies Halogen während und nach der Exposition.

b) Desensibilisatoren während der Exposition; zyklische Wirkung, wobei Sauerstoff teilnimmt.

c) Oxydationsmittel nach der Exposition; wahrscheinlich wird Halogen von der Gelatine freigesetzt.

d) Rückwirkung 1. von Halogen auf Subhaloid; 2. absorbiertes Halogen oxydiert den Entwickler.

4. Entwickelung: Subhaloid wird zu metallischem Silber reduziert, ein Silberkeim gebildet und vollständige Reduktion abhängig von:

a) Bildung von Silberkeimen: Die Schnelligkeit hängt hauptsächlich von dem chemischen Prozeß ab; Induktionsperiode.

b) Wachsen der Silberkeime: Die Schnelligkeit hängt ab von dem Diffusionsprozeß; stetiger Zustand.

Sehr wahrscheinlich entsteht Subhaloid auch als intermediäres Produkt bei der Entwickelung.

Funktion der Gelatine: Filter gegen Keimwirkung, so Schleier verhütend.

5. Fixierung der Entfernung von unverändertem Halogensilber[38]).

Zum Schluß möchten die Verfasser Sir William Ramsay, K. C. B., F. R. S. ihren Dank aussprechen für seinen wiederholten Rat und Interesse, das er den Untersuchungen entgegenbrachte.

Anmerkungen.

1) Chem. Soc. Trans., 1905, **87.** p. 1317.

2) Theory of the Photographic Process, Part. **2.**

3) Roy. Soc. Proc., A, 1905. **76.** p. 217: Theory of the Photographic Process, Part. **2.**

4) Chem. Soc. Trans., loc. cit.

5) Vgl. H. Weisz, Zeit. phys. Chem. 1906. **54.** p. 305.

6) Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf).

7) Zeit. phys. Chem. 1904. **45.** p. 600.

8) Zeit. wiss. Phot. 1904. **1.** p. 377.

9) Zeit. phys. Chem. 1903. **43.** p. 565.

10) Vgl. also C. Lea, Phil. Mag., 1891. p. 320.

11) J. Sterry, Phot. Journ. 1904. **54.** p. 50.

12) Über die experimentellen Methoden, über die Bedeutung der Symbole $\log i$, $\gamma\, \infty$ usw. siehe Roy. Soc. Proc. 1904. **74.** p. 447 und 1905. **76.** p. 217.

13) Lüppo-Cramer, Wiss. Arb. auf d. Geb. d. Phot. (Knapp, Halle).

14) Bredig, Zeit. phys. Chem. 1903. **46.** p. 502. Titoff, ibid. 1903. **45.** p. 641.

15) Bigelow, Zeit. phys. Chem. 1898. **27.** p. 585: und Titoff, loc. cit.

16) Vgl. Baekeland, Zeit. wiss. Phot. 1905. **3.** p. 58.

17) Dies weicht von Abneys Ergebnissen ab und verlangt weitere Bestätigung;

unsere Ergebnisse gelten für Platten von 20 und 200 H und D. Versuche mit Gaslichtemulsion wären wünschenswert, aber in der Ausführung schwierig infolge der erforderlichen großen Expositionszeit.

18) Schwärzungsgesetz phot. Platten. W. Knapp, Halle.

19) Phot. Journ. 1893.

20) Sitzber. Wien. Akad. 1900. **109.** p. 1.

21) Zeit. phys. Chem. 1899. **30.** p. 628.

22) Loc. cit.

23) Chem. Soc. Trans. 1905. **87.** p. 1317.

24) Ibid. p. 1316.

25) Zeit. wiss. Phot. 1905. **3.** p. 79.

26) Zeit. phys. Chem. 1906. **54.** p. 305.

27) Zeit. wiss. Phot. 1905. **3.** p. 329.

28) Loc. cit.

29) Zeit. phys. Chem. 1903. **45.** p. 618.

30) Vgl. Ostwald, Zeit. phys. Chem. 1900. **34.** p. 495.

31) Vgl. Luther, Zeit. wiss. phot. 1905, **3.** p. 264.

32) Zeit. Elektrochem. 1902. **8.** p. 686.

33) Roy. Soc. Proc. 1904. **74.** p. 369.

34) Ann. Phys. 1903 (4). **16.** pp. 193 u. 417.

35) Address to Photographic Convention. 1905. Brit. Journ. of Phot. 1905. **52.** p. 551.

36) Vgl. Scholl, loc. cit.

37) Nach neuen Versuchen von K. Schaum und H. Schloemann ist eine Mitwirkung des Gases nicht anzunehmen. (Anm. bei der Korrekt.)

38) Phot. Journ. (Trans. Roy. Phot. Soc.), 1906. **46.** p. 235: On the Theory of Fixation.

Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur.

Von

Herbert Auerbach, Berlin.

Mit 1 Figur.

Das Aussehen der Flammenspektra, die man anfänglich für unveränderlich hielt, ist in mannigfaltiger Weise von den Bedingungen abhängig, unter denen sie erzeugt werden. Von diesen verschiedenen Bedingungen ist die Temperatur stets besonders großer Beachtung gewürdigt worden. Von den vielen Arbeiten, die in dieser Richtung gemacht worden sind, will ich vorerst alle solche, die sich mit den Verbreiterungserscheinungen der Linien beschäftigen, die ja bis zu einem gewissen Grade auch mit der Temperatur zusammenhängen,

außer acht lassen und nur auf solche eingehen, die sich mit dem Erscheinen und Verschwinden von Linien, resp. Linienserien, mit den Änderungen in der Intensität beschäftigen.

Nach Kayser ist Änderung in der Linienzahl und der Intensität gleichbedeutend. Das Sichtbarwerden gewisser Linien hängt davon ab, daß sie eine hierzu notwendige Intensität erreichen.

Als erster hat wohl Stockes[1]) auf eine Verschiebung der Hauptenergie im Linienspektrum nach kürzeren Wellenlängen hin mit steigender Temperatur hingewiesen.

Dieser Hypothese wurde von Porter[2]) eine mathematische Grundlage geschaffen. Die von ihm aufgestellte Formel gibt sowohl die Lage der Linien als auch ihre Intensität an, wobei jedoch zu beachten ist, daß Porter annimmt, die Intensität der Linien sei gleich der eines schwarzen Körpers für dieselben Wellenlängen, eine Annahme, die einwandsfrei ist, wenn der emittierende Dampf eine unendlich dicke Schicht besitzt. Denn es ist die Strahlung aller Körper von unendlich dicker Schicht für eine beliebige Wellenlänge gleich der Strahlung des schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge.

Eingehend behandeln diese Frage nach der Einwirkung der Temperatur Liveing und Dewar.[3]) Sie beobachten das Auftreten neuer Linien im ultravioletten Teile bei Steigerung der Temperatur. Sie untersuchen das Spektrum des Lithiums im gewöhnlichen Bunsenbrenner, dann erhöhen sie die Luftzufuhr, so daß eine Steigerung der Temperatur erfolgt, und schließlich untersuchen sie auch dieses Spektrum in explodierenden Gasen. Sie finden dabei das interessante Ergebnis, daß ein Linienzuwachs erfolgt: „The lithium blue line is invisible in the flame of an ordinary Bunsen-burner, but is just visible at the temperature of the inner green cone, formed by reducing the proportion of gas to air in such a burner, while in the exploding gas the green line to is seen."

Kayser[4]) nimmt, von der molekularen Dissoziationstheorie ausgehend, an, daß jedes Spektrum als die Summe vieler Spektra zu betrachten ist, die verschieden gebauten Atomkomplexen angehören. Durch eine Steigerung der Temperatur erfolgt ein Zerfall der zusammengesetzten Komplexe in einfachere. Die Folge ist anfangs ein Schwächerwerden, schließlich ein Verschwinden der von den komplizierten Komplexen herrührenden Linien, während neue Linien auftreten, resp. schwache Linien stärker werden. Wird schließlich die Temperatur so hoch, daß nur noch die einfachsten Teilchen

bestehen können, so werden nur noch Linien verschwinden, und das Spektrum reduziert „auf eine (oder einige?) Linienserie, die von dem einfachsten Atom emittiert wird."

Paschen[5]) konstatiert eine Verschiebung gewisser Bandenmaxima bei Temperatursteigerung.

Auch in der allerneuesten Zeit ist über diesen Punkt gearbeitet worden. Es sind da hervorzuheben die Arbeiten von Ch. de Watteville und von P. Lenard.

Ch. de Watteville[6]) kommt auf Grund seiner Arbeiten zu folgendem Schluß: „Mes expériences semblent montrer cependant que c'est la température seule, qui joue un rôle actif." Er kommt zu dieser Ansicht auf Grund seiner Untersuchungen der Spektren von Metallsalzen in verschiedenen Teilen der Flamme des Bunsenbrenners. Er findet auch, daß alle Flammenlinien den Bogen- und Funkenspektren gemeinsam sind, was bei einzelnen Salzen soweit geht, daß er sie für identisch mit den betreffenden Funkenspektren erklärt. Hervorheben will ich jedoch, daß er findet, daß im heißesten Teile der Flammen auch die größte Anzahl Linien vorhanden ist, während in der obersten kältesten Zone nur noch die Linien der Hauptserie zu sehen sind.

P. Lenard[7]) sagt in seiner Abhandlung: „Über die Lichtemission der Alkalimetalldämpfe und Salze, und über die Zentren dieser Emissionen" ähnliches wie Ch. de Watteville. Er findet ebenfalls eine schichtenweise Verschiedenheit in der Bunsenflamme. Im Saume der Flamme, dem kältesten Teile, findet er nur die Linien der Hauptserie, während im heißesten Teile die stärkste Emission der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes vorhanden ist. Er sagt dann weiter: „Dem entspricht es auch völlig, daß die relativ kalte Alkoholflamme keine Nebenserien, also keine „Emissivität",[8]) die besonders heiße Knallgasflamme besonders vergrößerte Intensität der Nebenserien und des kontinuierlichen Grundes, also verstärkte Emissivität der Metallatome in ihr zeigte."

Es ist schließlich noch zu erwähnen, daß Hagenbach und Konen in ihrem kürzlich erschienenen Atlas der Emissionsspektra bei den Flammenspektren auf die Unterschiede zwischen den Spektren des Bunsenbrenners und denen des Leuchtgassauerstoffgebläses aufmerksam machen. Ich muß jedoch sagen, daß ich in einer Reihe von Fällen zwischen diesen Beobachtungen und den meinigen Unterschiede gefunden habe, was jedoch an der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen liegen mag.

I.

Apparate und Methoden.

Bevor ich auf die ausgeführten Untersuchungen, die speziell den Einfluß der Temperatur auf die Flammenspektren der Metallsalze betreffen, und deren Resultate näher eingehe, will ich die Apparate und angewandten Methoden beschreiben. Diese waren größtenteils photographische, und nur in wenigen Fällen, wo die Plattenempfindlichkeit Schwierigkeiten bereitete, wurde die direkte Beobachtung mit dem Auge zu Hilfe genommen.

Diesem Zweck diente ein Spektralapparat von Schmidt & Hänsch mit Glasprisma, der eine leidlich genaue Einstellung und Bestimmung der beobachteten Linien mit Fadenkreuz und Mikrometerschraube ermöglichte.

Zur Herstellung der Spektrogramme wurde für den sichtbaren Teil ein Gitterspektrograph nach Prof. Dr. Miethe von Gustav Meißner, Berlin, und für den ultravioletten Teil ein Quarzspektrograph der Firma R. Fuess verwendet.

Der Gitterspektrograph enthielt eine Thorpesche Abformung eines Rowlandgitters, dessen Dispersion für das Spektrum erster Ordnung 83,06 Å pro 1 mm betrug. Kollimatorrohr und Aufnahmekamera enthielten anastigmatische Linsensysteme der Firma Busch. Die Kassettenverschiebung war für 12 Aufnahmen auf einer Platte 9:12 berechnet. Zur Aufnahme dienten die Perutzschen Perchromoplatten nach Dr. Miethe und Dr. Traube. Die verwendete Spaltbreite betrug durchgehend 0,07 mm.

In einer Entfernung von ca. 6 cm vom Spalt befand sich die zu untersuchende gefärbte Flamme, und jenseits dieser stand eine Natriumlampe. Die aus einer Reihe von Versuchen als günstig festgestellte Belichtungszeit betrug für sämtliche Aufnahmen mit dem Gitterspektrographen 50 Minuten. Sobald die Exposition beendet war, wurden zwecks genauer Orientierung jedesmal auf das so entstandene Spektrum die Natriumlinien durch eine fünf Minuten dauernde Belichtung mit der Natriumlampe photographiert. Sämtliche Platten wurden 150 Sekunden lang mit einer 7 %igen Lösung von Rhodinalentwickler der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation bei völliger Dunkelheit entwickelt.

Der zur Herstellung der ultravioletten Spektrogramme dienende Spektrograph enthielt ein Quarzprisma und Quarzlinsen. Der Kassetten-

teil war um eine vertikale Achse drehbar, um bei der mangelnden chromatischen Korrektur das Spektralgebiet von 2266 Å bis 4810 Å scharf einstellen zu können. Um auf einer Platte eine größere Anzahl Aufnahmen machen zu können, konnte man die Kassette mit Hilfe einer Schraube in 15 Absätzen verschieben. Zur Aufnahme dienten die hoch empfindlichen, gewöhnlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatten der Firma O. Perutz, München. Die Spaltbreite betrug für alle Aufnahmen 0,04 mm. Die zu untersuchende Flamme befand sich in einer Entfernung von 5 cm vor dem Spalt.

Zur Ermittelung der Expositionszeiten wurden zahlreiche Aufnahmen von 10 Minuten bis 8 Stunden Dauer gemacht. Es stellte sich als für den vorliegenden Zweck ausreichend eine Expositionsdauer von 30 Minuten heraus.

Vor dem Spalt befand sich ferner in Richtung der Kollimatorachse ein mit mehreren Reiteraufsätzen versehene optische Bank. Der erste Reiter war ein Elektrodenhalter, dessen drei um je 120° voneinander entfernte Elektrodenpaare abwechselnd in den Sekundärkreis eines Induktoriums eingeschaltet werden konnten. Die jeweilig eingeschaltete Funkenstrecke befand sich dabei in der Verlängerung der Achse des Kollimatorrohrs.

Die Einrichtung diente zur Herstellung des Orientierungsspektrums. Das erste Elektrodenpaar bestand aus einer Legierung von Kadmium, Zink und Blei zu gleichen Teilen (Edersche Legierung), die durch ihre geringe Anzahl charakteristischer Linien und Liniengruppen sich vorzüglich als Standardspektrum eignete. Das zweite Elektrodenpaar bestand aus Blei. Es diente dazu, die verhältnismäßig schwachen Bleilinien des Legierungsspektrums deutlicher hervortreten zu lassen. Die dritte Funkenstrecke wurde zuweilen dazu benutzt, eine bequeme Vergleichung des jeweils aufgenommenen Flammenspektrums mit dem Funkenspektrum des betreffenden Metalls zu ermöglichen, indem hier entsprechende Elektroden eingeschaltet wurden. Das Licht der Funken mit einer Bikonvex-Quarzlinse auf dem Spalte als reelles Bild zu entwerfen, erwies sich als unzweckmäßig, da der Spalt auf diese Weise zu ungleichmäßig belichtet wurde, und die Schärfe der Linien litt. Diese Fehler zu beseitigen, gelang durch Anwendung parallelen Lichtes. Um dies zu erzeugen, wurde das von den Elektroden ausgesandte Licht durch die Bikonvexlinse konvergent gemacht und dann von der Stelle aus, wo der Durchmesser des Lichtbündels nur wenig größer war als die Spalthöhe, mit einer Konkav-Quarzlinse parallel gerichtet.

Sobald die Exposition mit der Flamme beendet war, wurde das Orientierungsspektrum über und unter das Flammenspektrum bei einer Exposition von 23 Sekunden photographiert. Auf das untere Legierungsspektrum wurde außerdem noch das Bleispektrum gesetzt, nachdem zuvor die Kassette ein wenig verschoben war, so daß die Linien sich nur zum Teil mit den Bleilinien der Legierung deckten. Die Platten wurden bei rotem Licht in derselben Weise, wie vorher geschildert wurde, entwickelt.

Die Spektrogramme zeigten eine gute Schärfe von 4810 bis 2266 Å und besaßen für dieses Gebiet eine Länge von 37,89 mm.

Zur Erzeugung der zu untersuchenden Flammenspektren dienten drei verschieden heiße Flammen:

1. der Bunsenbrenner,
2. das Leuchtgas-Luftgebläse,
3. das Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse.

Die Temperaturen dieser drei Flammen dürften wohl um je 400° C differieren.

Zur Einführung in die Flammen gelangten 10%ige wässerige, nur in wenigen Fällen angesäuerte Lösungen der zu untersuchenden Metallsalze.

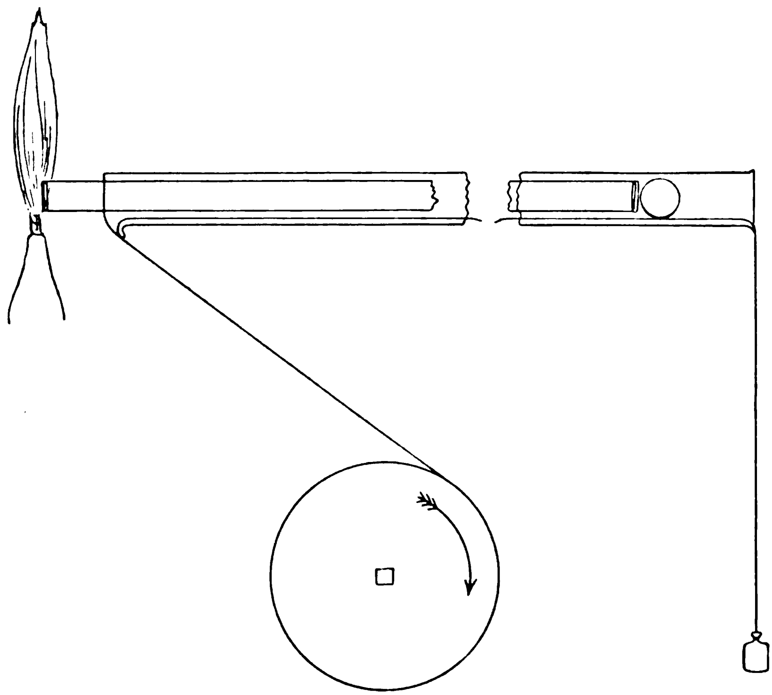
In den Bunsenbrenner wurden die Lösungen mit Hilfe der Beckmannschen Sprühvorrichtung mit Winkelzerstäuber, die an die Luftlöcher des Brenners angeschlossen war, mittels eines Wasserstrahlgebläses eingeblasen. Hierdurch war es leicht möglich, sowohl eine dauernd gleichmäßig gefärbte Flamme zu erzeugen, als auch die Luftzufuhr so zu regeln, daß stets ein scharf begrenzter innerer blauer Kegel von gleicher Höhe entstand. Es war dies notwendig, um zu vermeiden, daß das Swansche Spektrum mitphotographiert wurde.

Die Einführung in das Luft- und ganz besonders in das Sauerstoffgebläse machte dagegen anfangs Schwierigkeiten, da die verschiedenen bekannten Methòden versagten. Die Einführung auf Kohlestäbchen ist völlig unzureichend, da die Flammen unmöglich für längere Expositionen dauernd gleichmäßig gefärbt werden können. Besser erwies sich schon die Methode von Hartley, der die pulverisierte Substanz in ein Filter einrollt und der Flamme zuführt. Jedoch war diese Methode nicht in der von Hartley angegebenen Weise verwendbar, da die Rollen zu schnell abbrannten, um eine gleichmäßig gefärbte Flamme zu erzielen, bei den langen Expositionen

viel Material verschwendet wurde und schließlich eine ständige Beaufsichtigung und Regulierung notwendig war.

Ich sah mich daher veranlaßt, diese Methode zu modifizieren, und zwar in folgender Weise:

Streifen reinsten Filtrierpapiers von 8 cm Breite und 30 cm Länge wurden zu einem dünnen Stab zusammengefaltet und mit der Lösung des betreffenden Metallsalzes gleichmäßig getränkt. Diese Stäbe wurden feucht in ein Glasrohr von entsprechender Weite geschoben. Aus diesem Glasrohr wurden sie mit Hilfe eines in der Geschwindigkeit leicht regulierbaren Uhrwerkes nachgeschoben, da-



durch, daß dieses einen dünnen Faden, an dessen Ende sich eine Glaskugel befand, auf einem Rade allmählich aufwickelte, wie dies aus vorstehender Abbildung zu ersehen ist.

Es war notwendig, die Filtrierpapierstäbchen in feuchtem Zustande in die Flamme einzuführen, da sie sonst zu schnell und außerdem auch außerhalb der Flamme abbrannten. Die geringen Verunreinigungen des Papiers wurden dadurch festgestellt, daß mehrere

solcher Streifen, mit destilliertem Wasser angefeuchtet, der Flamme zugeführt wurden, und diese dann spektrographiert wurde.

Bei der Aufnahme wurde darauf geachtet, daß nur die Lichtstrahlen des mittleren Teiles der Flamme, d. h. etwas oberhalb des inneren blauen Kegels, auf den Spalt fielen, während die aus den übrigen Teilen stammenden Strahlen nach Möglichkeit abgeblendet wurden. Dies geschah deshalb, weil die Temperatur und mithin auch die Emission in den verschiedenen Teilen der Flamme verschieden ist. Es ist hierüber in neuester Zeit eine Arbeit von Ch. de Watteville[9]) erschienen, die ich in der Einleitung bereits kurz gestreift habe. In derselben werden diese Tatsachen einer genauen Untersuchung unterzogen.

Der Verfasser unterscheidet drei Zonen. In der untersten Zone erscheinen außer den Linien der Hauptserien noch die der Nebenserien mit großer Intensität, ferner der kontinuierliche Grund und das Swan-Spektrum. In der zweiten Zone fehlt nur das Swan-Spektrum, sonst ist das Aussehen annähernd dasselbe. In der dritten obersten endlich verschwinden auch noch die Linien der Nebenserien und der kontinuierliche Grund, so daß nur die stärksten Linien der Hauptserien übrig bleiben.

Diese Tatsachen wurden berücksichtigt dadurch, daß bei der vorliegenden Arbeit, wie bereits gesagt, stets die zweite, mittlere Zone verwendet wurde. Die auf diese Weise hergestellten Spektrogramme zeigten außer dem betreffenden Emissionsspektrum nur noch die ultravioletten Banden des Wasserdampfes; diese jedoch mit ganz außerordentlicher Schärfe. Auf sämtlichen Aufnahmen erschien die Bande bei 3064 Å recht kräftig. Die zweite bei 2811 Å war in der Bunsenflamme nur sehr schwach sichtbar, im Luftgebläse schon erheblich stärker, im Sauerstoffgebläse jedoch sehr stark. In diesem traten noch mehrere schwächere Banden im äußersten Ultraviolett auf, die jedoch zu schwach waren, um störend zu wirken. Eine davon befindet sich ca. bei 2605 Å.

Die Ausmessung der fertigen Platten geschah unter dem Mikroskop mit Fadenkreuz auf einer Teilmaschine, die nach Angaben von Prof. Dr. Miethe von der Firma Gustav Meißner, Berlin, gebaut war. Die Prüfung derselben durch Prof. Dr. Miethe ergab, daß die Maschine außerordentlich exakt arbeitete, und die Schraube fast gar nicht mit periodischen Fehlern behaftet war. Sie gestattete Messungen bis zur dritten Dezimale genau.

Wie schon angedeutet, geschah die Ausführung der Bestimmung

der Wellenlängen in der Weise, daß unmittelbar über und unter jedes zu untersuchende Flammenspektrum ein Standardspektrum gesetzt wurde. Als solches wählte ich das Funkenspektrum der Ederschen Legierung (Zn, Cd, Pb). Die Wellenlängen der zahlreichen Linien dieses Funkenspektrums, das durch charakteristische Liniengruppierungen eine schnelle Übersicht gestattet, entnahm ich den „Beiträgen zur Photochemie und Spektralanalye" von Eder und Valenta. Die hier angegebenen Zahlen setzte ich als mit mittleren Fehlern behaftet voraus, welche klein gegen meine Fehler sind. Denn der zur Herstellung dieser Spektrogramme verwandte Apparat besaß eine erheblich größere Dispersion als der von mir benutzte. Mit Hilfe dieser Werte und den genauen Ausmessungen meines Standardspektrums auf der Teilmaschine bestimmte ich die Dispersionskurve für die gewählte Minimalablenkung und zeichnete sie in möglichst großem Maßstabe. Um nun von den auf der Abszisse festgelegten gemessenen Entfernungen in Millimetern ausgehend, die Wellenlängen aus der Ordinate entnehmen zu können, verfuhr ich nicht in der Weise, daß ich bei allen Platten einfach die Entfernung der zu bestimmenden Linien vom Nullpunkt — als solcher galt die Linie Cd 24 = 2266 Å — feststellte, sondern ich maß die Entfernung von der zunächst liegenden, möglichst scharfen Standardlinie und bestimmte aus dieser die Wellenlänge.

Ich habe bisher eines Übelstandes nicht erwähnt, der der von mir gewählten Methode anhaften mußte und auch anhaftete. Um die Orientierungsspektra über oder unter das zu untersuchende Emissionsspektrum setzen zu können, war es notwendig, die Kassette zu verschieben. Hierbei zeigte sich, daß außer der senkrechten Verschiebung auch eine geringe seitliche Verschiebung eintrat, die jedoch immerhin groß genug war, um verhältnismäßig große Fehler zu erzeugen. Das Orientierungsspektrum erschien beispielsweise 0,02 mm nach rechts gegen das Flammenspektrum verschoben. Dies würde für die Gegend von 3500 Å einen Fehler von 1,2 Å bedeuten. Da jedoch sämtliche Platten mit großer Schärfe den Kopf der Bande des Wasserdampfes bei 3064 Å zeigten, so ließ sich hieraus die Verschiebung der Spektra gegeneinander genau feststellen, und mit dem gefundenen Wert konnten sämtliche gemessenen Werte der Linien des Flammenspektrums rektifiziert werden.

Da es nun überhaupt unmöglich ist, Messungen mit absoluter Genauigkeit auszuführen, außerdem jedoch auch noch die geringe Dispersion und die Ungenauigkeit der Dispersionskurve als wesent-

liche Fehlerquellen in Betracht kommen, so lag mir daran, von den zahlreichen Beobachtungen und Messungen und den bereits bekannten Linien ausgehend, den wahrscheinlichen Fehler für sämtliche Linien zu ermitteln, um auf diese Weise zu Werten zu gelangen, deren Genauigkeitsgrad man kennt.

Es wurde konstatiert, daß der Fehler mit der Wellenlänge wächst.

Man konnte also den wahrscheinlichen Fehler als eine Funktion der Wellenlänge ansehen und demnach aus den wahrscheinlichen Fehlern der zahlreichen noch einmal gemessenen, bekannten Linien einerseits und den betreffenden Wellenlängen andererseits eine Kurve konstruieren, aus der man, von der gefundenen Wellenlänge ausgehend, leicht den wahrscheinlichen Fehler der betreffenden Messung ablesen konnte.

Es zeigte sich jedoch, daß die Unterschiede der wahrscheinlichen Fehler in benachbarten Spektralgebieten derartig gering waren, daß sie praktisch gar nicht in Betracht kamen. Ich teilte deshalb das gesamte Spektrum in 8 Teile ein, in denen jedesmal der wahrscheinliche Fehler als gleichbleibend angesehen werden konnte, was durch nachstehende Tabelle verdeutlicht wird. Dieselbe gibt den wahrscheinlichen Fehler in den acht Spektralbezirken an.

1.	2266—2600 = 0,17	Å
2.	2600—2800 = 0,20	„
3.	2800—3050 = 0,23	„
4.	3050—3350 = 0,30	„
5.	3350—3700 = 0,43	„
6.	3700—4100 = 0,59	„
7.	4100—4600 = 0,81	„
8.	4600—5350 = 1,00	„

Die mit dem Gitterspektrographen hergestellten Spektrogramme zeigen eine große Genauigkeit. Der wahrscheinliche Fehler beträgt für die Messungen im sichtbaren Teil = 0,2 Å.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

S. E. Sheppard and **C. E. Kenneth Mees.** Investigations on the Theory of the Photographic Process. 342 S. mit zahlreichen Figuren. London 1907, Longmans, Green and Co.

Die vortrefflichen Untersuchungen der Verfasser sind den Lesern unserer Zeitschrift zum großen Teil bekannt, da wir zahlreiche Abhand-

lungen der Autoren in Übersetzung bringen durften. Das vorliegende Werk enthält aber außer diesem Material sowohl einige bisher in unserer Zeitschrift nicht veröffentlichte Mitteilungen, als auch einzelne Studien der Verfasser in erheblich erweiterter Darstellung. Die Autoren haben das große Verdienst, durch eingehende Verwendung physikochemischer Lehren und Methoden das komplizierte Gebiet der photographischen Prozesse wesentlich geklärt zu haben; ihr Werk ist demnach unentbehrlich für jedermann, der sich ernstlich mit den physikalischen und chemischen Grundlagen der Photographie vertraut machen will. — Der erste Teil behandelt die allgemeinen physikochemischen Gesichtspunkte, die Methoden und die Apparate für exakte Untersuchungen der photographischen Prozesse. Der zweite Teil enthält sechs umfangreiche Studien über die Struktur der Platte, über die Statik und Dynamik der Entwicklung, über die Natur des latenten Bildes, die Fixierung und Verwandtes. Der dritte Teil erörtert in drei Abschnitten die Sensitometrie, die Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge und die Untersuchung der Farbenempfindlichkeit der photographischen Platten.

Karl Schaum.

Mitteilungen aus der Technik.

R. Krügener, Frankfurt a. M. Reich illustriertes Preisverzeichnis über Delta-Cameras.

C. A. Steinheil, München u. Sontheim a. N. Preisverzeichnis über Steinheil-Objektive und Nettel-Cameras; mit vielen Reproduktionen.

H. Ernemann, Dresden. Ausführlicher Katalog über photographische Apparate u. a. Neuheiten: Spiegel-Reflex-Camera, Rundblick-Camera, Auto-Sektoren-Verschluß, Doppelanastigmat Ernon. Mit vielen Abbildungen.

C. Zeiß, Jena. Ausführlicher Katalog über Refraktometer, Spektrometer, Prismen, Gitter, Spektralapparate. Prospekt über eine Neukonstruktion des Stereoskops.

H. Heele, Berlin. Kataloge über Uviol-Spektrographen, Spektralapparate, Spektroskope, Spektrometer, Colorimeter, Polarisationsapparate.

The Scientific Shop, Chicago. Prospekt über Fr. E. Ives' Universal-Colorimeter.

C. F. Kindermann & Co., Berlin. Preisliste 608 über photographische Bedarfsartikel.

O. Spitzer, Berlin. Prospekte über photographische Neuheiten.

R. Talbot, Berlin. Preisliste 1178; Neuheiten und Spezialitäten.

Wratten and Wainwright, Croydon. Preisverzeichnis über orthochromatische und speziell rotempfindliche Platten.

W. Butler, Southport. Prospekt über ein neues Stativ.

L. Lang (E. Wünsches Nachf.), Dresden. Prospekt über Foco-Entwicklungsdosen für abgekürzte Standentwicklung.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 2.

Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur.

Von

Herbert Auerbach, Berlin.

Mit 1 Figur.

(Fortsetzung aus Heft 1.)

II.

Beobachtungen, Messungen und Resultate.

Bevor ich zu der Darlegung meiner Resultate übergehe, will ich einige Bemerkungen voranschicken.

Ich habe fast durchweg gefunden, daß bei Steigerung der Temperatur — Anwendung verschieden heißer Flammen — in den Emissionsspektren eine Zunahme der Linien an Zahl und Intensität nach dem Teile der kürzeren Wellen zu stattfindet. Nur vier Salze weichen in ihrem Verhalten etwas ab, es sind dies die Metalle der Eisengruppe: Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt; doch findet dieser Umstand nachher seine Erklärung.

In den jetzt folgenden Tabellen habe ich die Intensitätsbezeichnung von Eder und Valenta angewandt. Es handelt sich dabei um eine Schätzung der Intensität, die auf Genauigkeit nicht den geringsten Anspruch erhebt. Es bedeutet 1 die geringste und 10 die größte Intensität.

Soweit es möglich war, habe ich zur Vergleichung mit meinen Werten die von Kayser und Runge und von Exner und Haschek gegebenen Bogenlinien, die von den letzteren gegebenen Funkenlinien, die Flammenlinien von Eder und Valenta und in einzelnen Fällen auch von Liveing und Dewar und Lecoq de Boisbaudran herangezogen.

Es wurden folgende Körper untersucht:

die Chloride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium;

das Chlorür des Kupfers (in stark salzsaurer Lösung);

die Halogenide (Cl_2, Br_2, J_2) von Calcium, Strontium und Barium;

Borsäure;

Lanthanammoniumnitrat;

die Nitrate von Tallium und Blei;

die Nitrate von Zirkonium, Cerium, Thorium, Praseodym, Neodym und Erbium;

die Chloride des zweiwertigen Mangans, Nickels und Kobalts, und des dreiwertigen Eisens.

Die am Kopfe der Tabellen befindlichen römischen Ziffern haben folgende Bedeutung:

I = Spektrum erzeugt im Bunsenbrenner,
II = „ „ „ Leuchtgas-Luft-Gebläse,
III = „ „ „ Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse,
IV = Kayser und Runge, Bogenspektrum,
Va = Exner und Haschek, Bogenspektrum,
Vb = Exner und Haschek, Funkenspektrum,
VI = Eder und Valenta, Terquem-Brenner,
VII = Lecoq de Boisbaudran, Flammenspektrum,
VIII = Liveing und Dewar, Bogenspektrum,
IX = Liveing und Dewar, Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse,
i = Intensität.

1. Lithium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.	VI.	i
—	—	—	—	2741,50	3	2741,39	2741,37	41,32	—	—
—	—	—	—	3233,00	6	3232,77	3232.83	32,80	3232,8	4
—	—	—	—	4132,00	3	4132,44	4132,30	32,60	—	—
—	—	4602,40	6	4602,40	8	4602,37	4603,17	02,50	4602,4	2
—	—	6104,00	2	6104,00	8	6103.77	—	—	6103,0	3
6708,40	1	6708,40	2	6708,40	9	6708,20	—	—	6708,0	10

2. Natrium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.	VI.	i
—	—	—	—	2680,50	3	2680,46	2680,50	—	—	—
—	—	2852,60	2	2852,60	6	2852,91	2853,00	52,90	2853,0	2
3302,50	9	3302,50	9	3302,50	9	3302,47	3302,56	02,52	3302,5	8
—	—	—	—	4665,00	3	4665,20	—	—	—	—
—	—	—	—	4978,20	3	4979,30	—	—	—	—
—	—	—	—	5683,20	3	5682,90	—	—	—	—
5890,19	10	5890,19	10	5890,19	10	5890,19	—	—	5890,0	10
5896,16	10	5896,16	10	5896,16	10	5896,16	—	—	5896,4	10

3. Kalium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.	VI.	i
—	—	—	—	3217,00*)	1	3217,27	3217,75	—	3217,5	1
3446,30	4	3446,30	5	3446,30	8	3446,49	3446,51	46,90	3447,2	4
4044,40	9	4044,40	9	4044,40	9	4044,29	4044,36	44,30	4045,8	10
4047,40	9	4047,40	9	4047,40	9	4047,36	4047,42	47,30	4047,2	10
—	—	—	—	4954,00	3	4952,20	—	—	4950,0	3
7666,00*)	—	7666,00	—	7666,00	—	7665,60	—	—	7666,0	10
7699,00*)	—	7699,00	—	7699,00	—	7699,30	—	—	7699,0	10

4. Rubidium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.
3351,40	1	3351,40	3	3351,40	6	3351,03	3351,00	53,50(?)
3587,00	4	3587,00	6	3587,00	8	3587,23	3587,21	—
—	—	—	—	3592,50	6	3591,74	3591,74	—
4202,00	9	4202,00	9	4202,00	10	4201,98	4202,00	01,97
4215,80	8	4215,80	8	4215,80	10	4215,72	4215,75	15,73

5. Cäsium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.
—	—	3611,20	6	3611,20	9	3611,84	3612,00	—
—	—	—	—	3616,50	7	3617,08	—	—
3875,90	4	3875,90	6	3875,90	8	3876,73	3876,80	—
3889,40	2	3889,40	5	3889,40	7	3888,83	3889,20	—
4555,66	9	4555,66	9	4555,66	10	4555,44	4555,52	55,48
4593,42	8	4593,42	8	4593,42	10	4593,34	4593,39	93,53
—	—	—	—	5634,90	4	5635,10	—	—
—	—	—	—	5664,50	5	5664,00	—	—
—	—	5844,70	4	5844,70	6	5845,10	—	—
—	—	6009,63	1	6009,63	3	6010,60	—	—

*) Die Linien 7699 und 7666 sind im Spektroskop gemessen worden. Die Linie 3217 befindet sich bereits innerhalb der Bande des Wasserdampfes, markiert sich jedoch schwach zwischen den Linien dieser Bande.

6. Kupfer.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VII.
3247,0	9	3247,0	9	3247,0	9	scharfe Linie	3247,65 K.u.R.
3274,0	9	3274,0	9	3274,0	9	scharfe Linie	3274,06 K.u.R.
—	—	3872,0	1	3872,0	1	Banden-Max.	—
—	—	3914,0	1	3914,0	2	Banden-Max.	—
—	—	3975,0	1	3975,0	2	Banden-Max.	—
4005,0	1	4005,0	2	4005,0	3	K., R. abf.	—
—	—	4023,0	2	4023,0	3	Bande, R. abf.	—
—	—	4030,0	2	4030,0	3	Linie unsch.	—
4061,0	1	4061,0	2	4061,0	3	K., R. abf.	—
4124,0	1	4124,0	3	4124,0	4	K., R. abf. br.	—
4189,5	2	4189,5	4	4189,5	6	„ sm.	—
4219,0	2	4219,0	4	4219,0	6	„ br.	—
4260,0	3	4260,0	6	4260,0	8	„ sm.	4261
4282,5	5	4282,5	6	4282,5	8	„ br.	4282
4332,5	5	4332,5	7	4332,5	8	„ sm.	4332
4354,0	6	4354,0	7	4354,0	9	„ br.	4354
4413,0	5	4413,0	6	4413,0	8	„ sm.	4413
4437,0	6	4437,0	6	4437,0	8	„ br.	4437
4496,5	5	4496,5	5	4496,5	7	„ sm.	4497
4524,0	5	4524,0	4	4524,0	6	„ br.	4523
—	—	4580,0	7	4580,0	9	„ sm.	4580
—	—	4617,0	1	4617,0	2	verwaschen	—
—	—	4666,0	1	4666,0	1	unsch.	—
4689,0	1	4689,0	1	4689,0	1	K. sm.	—
—	—	4711,0	1	4711,0	3	„ sm.	—
—	—	4757,0	1	4757,0	2	„ mittel.	—
—	—	4794,0	1	4794,0	2	„ „	4793
4848,0	1	4848,0	2	4848,0	4	„ „	4848
—	—	4884,0	2	4884,0	4	„ „	4883
—	—	4948,0	1	4948,0	3	verwaschen	4946
—	—	—	—	4982,5	4	„	4984
—	—	—	—	5105,6	4	scharfe Linie	5105,75 K.u.R.
—	—	—	—	5238,0	2	verwaschen	5240
—	—	—	—	5284,0	1	völlig verw.	5270
—	—	—	—	5328,0	1	völlig verw.	5306

7. Barium.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VI.	i
—	—	—	—	3630	3	unsch.	3400 ↓	—
—	—	—	—	3723	3	„	Spuren	—
—	—	—	—	3813	3	„	bis ↓	—
—	—	—	—	3917	3	„	3918	—
—	—	—	—	4040	3	„	4047 (?)	1
—	—	—	—	4158	2	„	4165 (?)	1
—	—	4224	3	4224	6	Linie	—	—
—	—	—	—	4262	1	unsch.	4270 (?)	1
—	—	—	—	4303	3	„	4309	1
—	—	—	—	4355	3	„	4353	1

JOHANN AMBROSIUS BARTH IN LEIPZIG

Gegründet 1780.

Prospekt

Vor kurzem erschien:

Allgemeine Chemie der Kolloide

Von

Dr. Arthur Müller (Fürstenwalde).

X, 204 Seiten mit 22 Abbildungen. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Das Buch bildet Band VIII von Bredigs Handbuch der angewandten physikalischen Chemie.

Aus den Besprechungen.

Beiblätter zu den Annalen der Physik: Kaum ein anderer Zweig der chemischen Wissenschaften hat in der letzten Zeit einen so raschen Aufschwung genommen, wie die Kolloidforschung. Es werden nicht nur täglich neue Erfahrungen gesammelt, sondern auch ältere Beobachtungen werden umgedeutet und zum Ausbau neuer Theorien verwertet. Schon heute ist die Kolloidliteratur so umfangreich, dabei aber noch so wenig geordnet, daß eine rasche Orientierung fast unmöglich ist. Der Verf. des vorliegenden 8. Bandes der Bredigschen Sammlung hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, eine Übersicht über das ganze Gebiet der Kolloidforschung zu geben. Eingehende Erörterung finden Darstellungsmethoden und Eigenschaften der kolloidalen Lösungen, Ultramikroskopie, reversible und irreversible Zustandsänderungen, Adsorption usw. Die verschiedenen Theorien über den Kolloidzustand der Materie werden objektiv nebeneinander besprochen.

Naturwissenschaftl. Rundschau: Die verschiedenen Disziplinen, reine Chemie, Physik, Biologie, Technik, Immunitätsforschung sind daran, theoretisch wie praktisch zur Erforschung der Kolloide beizutragen, und jede ist bestrebt, von ihrem Standpunkte aus Klärung in die verwickelten Probleme zu bringen. Das Anwachsen der Literatur über diesen Gegenstand läßt deshalb nur zu sehr das Bedürfnis nach einer zusammenfassenden Darstellung fühlen, mit wie großen Schwierigkeiten auch eine solche bei den noch in stetem Fluß befindlichen Problemen der Kolloidchemie zu kämpfen hätte. Die erste größere Zusammenfassung dieses Gebietes, wie sie uns der Verf. gibt, wird zweifellos allgemeine Anerkennung finden. Sie enthält hauptsächlich die allgemeinen Gesichtspunkte, die hier in Betracht kommen; auf rein praktische Fragen, wie die Färbetheorie, Abwässerreinigung ist nur kurz hingewiesen. Ein einleitender Abschnitt (S. 1—10) befaßt sich mit den verschiedenen Darstellungsmethoden anorganischer Kolloide, dann folgt die Erörterung der Eigenschaften der kolloidalen Lösungen, die auch deren Zustandsänderungen umfaßt (S. 10—82) und die der Gele (85—142). Zum Schluß werden ausführlich die verschiedenen Theorien der Kolloide wie auch die Systematik derselben (S. 144—187) behandelt. Die Literatur, die Verf. verarbeitet hat, ist ungemein reichhaltig, wenn auch trotz strenger Objektivität nicht alles wahllos aufgenommen wurde. Die Darstellung ist klar und übersichtlich, die wichtigeren Arbeiten sind sehr eingehend behandelt und überall merkt man, daß Verf. aus erster Quelle geschöpft hat. **Das Werk kann sehr warm empfohlen werden.**

Rivista Scientifico-Industriale: Il libro nel suo complesso merita un'accoglienza delle più favorevoli, ed è certo che la diffusione di esso gioverà al progresso di una parte ancora molto oscura, ma pur tanto promettente, della fisico-chimica.

Leipzig, Grimme & Trömel.

7. Barium (Fortsetzung).

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VI.	i
—	—	—	—	4396	1	„	4398	1
—	—	—	—	4442	1	„	4443	1
—	—	—	—	4487	2	„	4488	1
—	—	4554	2	4554	4	Linie	4554	1
—	—	—	—	4581	1	K., R. abf.	4589 (?)	—
—	—	—	—	4639	1	„	4644 (?)	1
—	—	—	—	4681	1	„	4681	2
—	—	4—	—	4724	1	„	4736 (?)	1
—	—	—	—	4742	2	„	4756 (?)	1
—	—	787	1	4787	3	„	4796 (?)	3
—	—	—	—	4830	3	„	—	—
4870	6	4870	8	{4849 4888}	8	{starke Bande Max.: 4870	—	—
—	—	4965	1	4965	3	K., R. abf.	4873	10
—	—	5021	1	5021	3	„	5022	2
5089	2	5089	5	5089	8	„	5089	9
—	—	5134	1	5134	4	sm. Bande	—	—
—	—	5349	1	5349	3	K., R. abf.	5346	9
5535	3	5535	6	5535	7	Linie	5536	10
—	—	—	—	5827	1	Linie	5827	1

8. Strontium.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VI.	i
—	—	—	—	3478	3	Linie	—	—
—	—	—	—	3505	1	unsch. Bande, bl. K. gem.	—	—
—	—	3652	1	3652	1	„	3647 (?)	3
—	—	3804	1	3804	1	„	3806	2
—	—	3897	1	3897	1	„	—	—
—	—	—	—	3939	1	„	—	—
—	—	—	—	3962	1	„	—	—
—	—	—	—	3993	1	„	—	—
—	—	—	—	4015	1	„	—	—
—	—	—	—	4045	2	„	—	—
—	—	—	—	4078	5	Linie	—	—
—	—	—	—	4114	1	K., R. abf.	—	—
—	—	—	—	4136	1	„	—	—
—	—	—	—	4168	1	„	—	—
—	—	4217	2	4217	4	Linie	—	—
—	—	4228	4	4228	5	Linie	—	—
—	—	—	—	4282	1	K., R. abf. ?	4292 (?)	1
—	—	—	—	4347	2	„ „	—	—
—	—	—	—	4355	3	„ „	4357	1
—	—	—	—	4403	2	„ „	—	—
—	—	—	—	4423	3	„ „	4430 (?)	1
—	—	—	—	4563	4	„ „	—	—
—	—	—	—	4583	2	„ „	—	—
4608	10	4608	10	4608	10	Linie	4608	10
—	—	—	—	4812	4	Linie	—	—
—	—	—	—	5913	1	K., R. abf.	5910 (?)	3
—	—	—	—	5941	1	„ „	5940	1
—	—	—	—	5968	2	„ „	5968	2
6033	5	6033	8	6033	9	Max.	6032	10
6059	5	6059	8	6059	9	K., R. abf.	6060	10

9. Calcium.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VI.	i
—	—	—	—	3429	4	Bande	3429	1
—	—	—	—	3462	3	„	3463	1
—	—	—	—	3472,5	3	„	—	—
—	—	—	—	3495	1	„	3494	1
—	—	—	—	3693	1	„	3687 (?)	1
—	—	—	—	3815	1	„	3815	1
—	—	—	—	3858	2	„	—	—
—	—	—	—	3933	3	„	—	—
—	—	3941	1	3941	4	„	3942	1
—	—	—	—	3968	3	„	3972	1
—	—	—	—	4085	3	„	4084	1
4227	8	4227	9	4227	9	Linie	4227	10
—	—	—	—	4435	2	(Unsch.) Bande	4435	1
5519 (?)	1	5519	5	{5499 5530}	9	{Bande, Max.: 5519}	5517	8
5540 (?)	1	5540	5	{5575 5533}	10	{Bande, Max.: 5540}	5543	8
—	—	—	—	5842 (?)	2	Linie	—	—
—	—	—	—	5869 (?)	4	Linie	—	—
—	—	—	—	5922,5	2	Bande	—	—
—	—	5934	1	5934	4	„	5934	8
—	—	—	—	5968	2	„	—	—
—	—	—	—	5983,5	2	„	5983	5
—	—	—	—	6003	2	„	—	—
—	—	—	—	6097	1	„	—	—
6183 (?)	1	6183	2	6183	5	„	6183	10
6204 (?)	1	6204	2	6204	5	„	6202	10

10. Borsäure.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	VI.	i
—	—	—	—	4090	1	Max. unsch. Bande	4094	6
—	—	—	—	4350	2	„	4334	5
4530	1	4530	1	4530	3	„	4529	5
4710	2	4710	2	4710	4	„	4709	6
4920	2	4920	2	4920	4	„	4920	6
—	—	5170	1	5170	3	„	5172	8
—	—	—	—	5460	2	„	5440	8
—	—	—	—	5477	2	unsch. Linie	5478	10
—	—	—	—	5700	1	Max. unsch. Bande	—	—
—	—	—	—	5800	1	„	5795	5

11. Lanthan.

Siehe weiter unten.

12. Tallium.

I.	i	II.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.
—	—	—	—	2380,00	3	2379,66	2379,72	—
—	—	—	—	2580,00	4	2580,23	2580,25	80,30
—	—	2768,00	4	2768,00	8	2767,97	2767,96	68,00
—	—	2921,50	4	2921,50	6	2921,63	2921,66	21,70
3519,00	5	3519,00	8	3519,00	9	3519,39	3519,38	19,35
—	—	3530,00	4	3530,00	8	3529,58	3529,52	29,54
3776,60	8	3776,60	8	3776,60	9	3775,87	3775,89	75,89
5350,70	8	5350,70	8	5350,70	9	5350,65	—	—

13. Blei.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	Va.	Vb.
2613,74	3	2613,74	4	2613,74	6	Pb-Linie *)	2613,77	13,79
—	—	—	—	2663,26	4	„ *)	2663,27	63,22
2802,09	2	2802,09	3	2802,09	4	„ *)	2802,10	02,10
2823,28	1	2823,28	1	2823,28	2	„ *)	2823,31	23,29
2833,17	2	2833,17	2	2833,17	3	„ *)	2833,21	33,13
—	—	2873,40	2	2873,40	3	„ *)	2873,48	73,42
—	—	—	—	2949,50	2	„	—	49,50
—	—	—	—	3044,30	3	„	—	44,00
—	—	3138,00	2	3138,00	3	„	—	37,91
—	—	—	—	3176,60	3	„	—	76,62
—	—	3332,00	2	3332,00	2	(?)	—	—
—	—	3410,00	2	3410,00	2	(?)	—	—
—	—	3438,00	2	3438,00	2	(?)	—	—
—	—	3572,88	5	3572,88	6	„ *)	3572,95	73,03
—	—	—	—	3588,00	2	(?)	—	—
3639,71	5	3639,71	6	3639,71	9	„ *)	3639,72	39,72
3683,60	7	3683,60	8	3683,60	10	„ *)	—	83,64
3842,20	1	3842,20	2	3842,20	3	„	—	42,20
—	—	—	—	3955,00	1	PbO-Bande K., R. abf.	—	—
—	—	—	—	3986,00	1	„	—	—
—	—	—	—	4029,00	1	„	—	—
4057,97	7	4057,97	8	4057,97	10	Pb-Linie *)	4058,00	58,00
—	—	4146,00	1	4146,00	2	PbO-Bande	—	—
—	—	—	—	4229,00	2	„	—	—
4245,40	2	4245,40	3	4245,40	5	Pb-Linie	—	45,42
—	—	—	—	4318,00	1	PbO-Bande	—	—
4330,00	1	4330,00	1	4330,00	2	(?)	—	—
4387,10	2	4387,10	3	4387,10	5	Pb-Linie	—	87,11
—	—	4413,00	2	4413,00	3	PbO-Bande	—	—
—	—	—	—	4456,00	3	„	—	—
4510,00	2	4510,00	3	4510,00	3	„	—	—
4556,00	2	4556,00	3	4556,00	3	„	—	—
—	—	4658,00	2	4658,00	3	„	—	—
—	—	—	—	4705,00	2	„	—	—
—	—	—	—	4753,00	2	„	—	—
—	—	—	—	4817,00	2	„	—	—
—	—	—	—	4851,00	1	„	—	—
—	—	—	—	4987,00	1	„	—	—

*) Identisch mit den Linien des Standardspektrums, Angaben nach **Kayser** und **Runge**.

14.—19. Seltene Erden.

Siehe weiter unten.

20. Mangan.

I.	i	II.	i	III.	i	Bemerkungen	Va.
2794	7	2794	1	2794	8	scharfe br. Linie	2794,52
2798	7	2798	1	2798	8	„ „ Linie	2798,37
2801	7	2801	1	2801	8	„ Linie	2801,20
2804	4	2804	1	2804	8	„ Linie	2804,25 2804,55
2813	4	—	—	—	—	unsch. br. Linie	2812,99 2813,60 2814,09
2831	4	—	—	—	—	unsch. br. Linie	2830,92
3480	3	—	—	—	—	Bande, unsch. Max.	—
3465	3	—	—	3560	1	Bande, „ „	—
3640	3	—	—	3640	1	Bande, „ „	—
3750	3	—	—	3750	1	Bande, „ „	—
3802 (?)	1	—	—	—	—	Bande, „ „	—
3846	3	—	—	—	—	Bande, „ „	—
4031	10	4031	7	4031	9	scharfe Linie	4030,92 4033,21 4034,62
4041	2	—	—	4041	1	unsch. Linie	4041,53
4174	1	—	—	4174	1	Bande, unsch. Max.	—
4235	5	—	—	4235	6	scharfe Linie	4235,41
4249	2	—	—	—	—	bl. K. gem. Banden. R. abf.	—
4402	2	—	—	—	—	„ Bande „	—
4442	2	—	—	4442	1	„ Bande „	—
4565	2	—	—	4565	1	„ Bande „	—
4739	2	—	—	4739	1	„ Bande „	—

21. Eisen.

I.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.
3020,0	3	3020,0	1	3020,70	3020,75	20,80
3436,0	1	3436,5	1	3436,06	3437,17	36,30
3440,5	6	—	—	3440,69	3440,77	40,79
3453,0	3	—	—	3452,35	3452,40	52,43
3466,5	3	—	—	3465,95	3466,02	66,01
3476,0	3	—	—	3475,52	3475,59	75,60
3491,0	3	—	—	3490,65	3490,73	90,76
3498,0	3	—	—	3497,92	3498,00	97,99
3579,5	3	—	—	3581,32	3581,38	81,34
—	—	3680,0	3	3680,03	3680,09	80,09
3686,5	3	—	—	3687,58	3687,60	87,61
—	—	3706,0	3	3705,37	3705,74	05,72
3710,0	3	—	—	3709,37	3709,39	09,40
—	—	3719,6	6	3720,07	3720,09	20,09

21. Eisen (Fortsetzung).

I.	i	III.	i	IV.	Va.	Vb.
3723,5	8	—	—	3722,69	3722,73	22,71
—	—	3735,0	4	3735,00	3735,02	35,00
3738,0	9	—	—	3737,27	3737,30	37,28
—	—	3745,4	4	3745,67	3745,70	45,70
3749,0	9	—	—	3749,61	3749,62	49,62
—	—	3820,0	3	3820,56	3820,61	20,61
3827,0	3	—	—	3826,04	3826,07	26,08
3856,0	1	—	—	3856,49	3856,53	56,55
3861,5	9	3860,2	6	3860,03	3860,03	60,12
—	—	3866,0	5	3865,65	3865,72	65,75
3880,0	4	3878,4	3	3878,12	3878,19	78,20
—	—	3886,2	3	3886,38	3886,45	86,45
3889,0	6	—	—	3888,63	3888,67	88,69
3900,5	3	—	—	3899,80	3899,89	99,86
—	—	3918,0	3	3918,49	3918,55	18,55
3924,0	4	—	—	3923,00	3923,10	23,08
—	—	3928,0	2	3928,05	3928,10	28,09
3931,0	6	—	—	3930,37	3930,49	30,47
—	—	4035,0	3	4034,59	4034,64	—
—	—	4187,0	2	4187,92	4187,99	87,94
—	—	4221,7	1	4222,32	4222,40	22,42

Eisen gibt im Leuchtgas-Luft-Gebläse kein Emissionsspektrum.

22. Nickel.

Ein Kreuz in der 3. Kolumne bedeutet, daß Liveing und Dewar die betreffende Linie im Nickel-Spektrum, hervorgerufen bei der Explosion eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff, gesehen haben.

I.	i	III.	i	VIII.	Va.	Vb.
2982	3	—	—	2981,2	2981,80	81,81
2993	3	—	—	2992,2	2992,71	92,75
3002	8	3002	6	3002,1	3002,58	02,65
3012	3	—	—	3011,5	3012,11	12,14
3020	2	—	—	3018,8	3019,28	19,27
3036	4	—	—	3037,5	3038,04	38,09
3049	6	—	—	3050,4	3050,92	50,99
3057	4	—	—	3057,2	3057,76	57,79
3102	6	—	—	3101,4	3101,99	01,70
3126	4	—	—	—	—	—
3134	4	—	—	3133,6	3134,22	34,21
3222	3	—	—	3221,1	3221,81	21,80
3233	6	—	—	3232,6	3233,06.	33,05
3243	4	—	—	3242,6	3243,20	43,20
3317	4	3316	3	3315,1	3315,82	15,80
3370	9	3370	8	3367,2 †	3369,71	70,71 ?
3381	6	3381	6	3380,0	3380,71	80,74

22. Nickel (Fortsetzung).

I.	i	III.	i	VIII.	Va.	Vb.
3393	8	3393	8	3392,4	3393,10	93,16
3414	8	3415	9	3413,4 †	3414,91	14,91
3425	6	3425	4	3423,1	3423,87	23,88
3433	8	3432	8	3433,0	3433,74	33,70
—	—	3438	3	3436,7	3437,45	37,42
3445	8	3445	6	3445,7 †	3446,40	46,41
—	—	3453	4	3452,9 †	3453,02	53,06
3459	9	3458	8	3457,7 †	3458,60	58,62
—	—	3461	8	3461,1 †	3461,80	61,84
3471	8	3472	6	3471,9	3472,71	72,71
3483	4	3483	4	3483,1	3483,98	83,95
3491	8	3490	8	3492,3 †	3493,11	93,13
3499	4	3500	3	3500,0	3501,02	01,01
3507	3	3506	6	3505,9	3507,85	07,84
3511	8	3511	8	3509,7 †	3510,52	10,52
—	—	—	—	3514,4 †	3515,21	15,21
3520	10	3519	9	3519,1	3519,97	19,90
—	—	—	—	3523,9 †	3524,68	24,69
3546	4	3543	3	3547,5	3548,32	48,32
3562	6	3560	6	3561,1	3561,90	61,92
3568	4	3568	4	3565,7 †	3566,51	66,55
—	—	—	—	3571,2 †	3572,02	72,06
3597	6	3597	6	3597,0 †	3597,86	97,86
3610	6	3610	8	3609,8	3610,61	10,68
—	—	—	—	3612,1 †	3612,90	12,91
3621	8	3620	9	3618,8 †	3619,52	19,54
—	—	3675	1	3673,4	3674,30	74,29
—	—	3697	1	3697,2	3697,05	97,10
3713	4	3712	1	3710,9 ?	3713,50	—
—	—	3724	1	3724,2	3724,95	24,99
—	—	3737	1	3736,1	3736,98	36,96
—	—	3774	3	3775,0 †	3775,75	75,74
3785	4	3784	3	3783,0 †	3783,72	83,67
3807	6	3808	4	3806,6 †	3807,35	07,29
3859	8	3858	6	3857,8	3858,51	58,50
—	—	4229	3	—	4231,19	31,30

Nickel gibt im Leuchtgas-Luft-Gebläse kein Emissionsspektrum.

23. Kobalt.

Eine eckige Klammer in der dritten Kolumne bedeutet, daß die betreffende Linie im Kobalt-Spektrum des Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläses nicht vorkommt. Diese Zahlen sind den Messungen des Bogenspektrums von Liveing und Dewar entnommen.

I.	i	III.	i	IX.	Va.	Vb.
3044	4	—	—	[3043,6]	3044,11	44,13
3398	3	—	—	—	3398,96	98,33
3404	8	—	—	3404,5	3405,27	05,30
—	—	3408	6	3408,6	3409,29	09,35
3414	8	3414	6	3411,7	3412,79	12,79

23. **Kobalt** (Fortsetzung).

I.	i	III.	i	IX.	Va.	Vb.
—	—	—	—	3416,5	3417,32	17,30
3431	6	3431	6	{3430,9 3432,4	3431,76 3433,18	31,78 33,25
—	—	3443	4	3443,0	3443,79	43,83
3446	6	—	—	3445,7	3446,21	46,23
3451	8	3451	3	3448,6	3449,54	49,61
—	—	3454	6	3452,9	3453,66	53,70
3464	8	—	—	3462,2	3462,94	63,01
—	—	3467	5	3465,2	3465,96	66,00
3474	6	—	—	3473,4	3474,17	74,24
—	—	3478	5	[3478,0]	3478,60	78,71
—	—	—	—	3482,7	3483,58	83,60
3488	1	—	—	3488,8	3489,57	89,61
—	—	—	—	3495,1	3495,83	95,89
3501	6	3502	5	3501,6	3502,45	02,46
—	—	3507	1	3505,6	3506,47	06,50
3509	6	—	—	3509,3	3510,00	10,03
—	—	3513	5	3512,0	3512,80	12,83
3518	1	—	—	[3517,7]	3518,50	18,52
3524	9	—	—	3522,9	3523,55	23,62
—	—	3526,5	9	3528,4	3526,97	27,02
—	—	—	—	3532,8	3533,51	33,50
3540	1	—	—	[3542,8]	3540,50	43,40
3550	1	—	—	[3550,1]	3550,78	50,75
3562	1	—	—	3560,5	3562,25	62,26
—	—	—	—	3564,5	3565,09	65,11
—	—	3568	3	3568,9	3569,59	69,59
3573	8	3573,5	4	{3574,5 3574,9	{3575,13 3575,53	{75,14 75,54
3584	3	3585	3	[3584,7]	3585,33	85,31
3594	3	3594,5	3	3594,4	3595,03	95,02
3602	3	3603	3	3601,6	3602,22	02,23
3628	3	—	—	3627,3	3627,98	27,94
3653	3	—	—	[3654,0]	3652,70	52,69
—	—	—	—	3703,5	3704,22	04,24
—	—	—	—	3745,8	3745,65	45,65
—	—	—	—	3841,4	2842,21	42,25
3846	4	3846	4	3844,8	3845,60	45,65
3875	8	3875,5	8	{3873,2 3872,4	{3873,23 3874,09	{73,30 74,14
3886	3	3885,5	1	[3884,0]	3884,79	84,75
—	—	3895	4	3893,4	3894,25	94,26
3898	1	—	—	—	3898,54	98,63
—	—	—	—	3909,0	3910,13	10,10
3915	1	3914	1	—	3915,65	15,63
—	—	—	—	3935,5	3936,13	36,17
—	—	—	—	3940,9	3941,06	41,05
3980	1	—	—	3978,7	3979,67	79,70
3996	6	3995	6	3994,7	3995,45	95,53
—	—	4023	1	—	4021,08	21,06
4122	6	4122	6	—	4121,52	21,51
4196	3	—	—	—	4197,00 ?	—
—	—	4230	6	—	4234,17	34,20
4261	3	—	—	—	4263,91	63,90

Kobalt gibt im Leuchtgas-Luft-Gebläse kein Emissionsspektrum.

11. Lanthan, 14. Zirkonium, 15. Cerium, 16. Thorium, 17. Praseodym, 18. Neodym, 19. Erbium.

Bei der Untersuchung der seltenen Erden stellte es sich heraus, daß es nicht möglich war, mit den für die übrigen Körper angewandten Methoden charakteristische Spektra zu erhalten. Die Linien, die die hergestellten Spektrogramme zeigen, sind als Verunreinigungen aufzufassen. In der Hauptsache sind es Calciumlinien. Es war jedoch nicht möglich, sämtliche Linien zu identifizieren. Solche unbekannte Linien halte ich deshalb für Verunreinigungen, weil sie immer bei mehreren Erdarten gleichzeitig auftreten.

Übersicht des Zuwachses der Linien resp. Banden im Spektrum.

	Bunsen Brenner	Leuchtgas-Luft-Gebläse	Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse
1. Lithium	1 L.	3 L.	6 L.
2. Natrium	3 „	4 „	8 „
3. Kalium	5 „	5 „	7 „
4. Rubidium	4 „	4 „	5 „
5. Cäsium	4 „	7 „	10 „
6. Kupfer	2 „ + 15 B.	3 „ + 27 B.	4 „ + 31 B
7. Barium	1 „ + 2 „	3 „ + 7 „	4 „ + 25 „
8. Strontium	1 „ + 2 „	3 „ + 5 „	6 „ + 24 „
9. Calcium	1 „ + 4 „	1 „ + 6 „	3 „ + 22 „
10. Borsäure	3 „	4 „	1 „ + 9 „
11. Lanthan	—	—	—
12. Tallium	3 L.	6 L.	8 L.
13. Blei	11 „ + 2 B.	17 „ + 5 B.	22 L. + 16 B.
14. Zirkonium	—	—	—
15. Cerium	—	—	—
16. Thorium	—	—	—
17. Praseodym	—	—	—
18. Neodym	—	—	—
19. Erbium	—	—	—
20. Mangan	9 L. + 12 B.	5 L.	7 L. + 7 B.
21. Eisen	22 „	—	17 „
22. Nickel	40 „	—	36 „
23. Kobalt	33 „	—	26 „

Wie man aus den hier gegebenen Resultaten ersieht, handelt es sich tatsächlich bei den Flammenspektren um eine Zunahme der Linien und Banden nach dem Ultraviolett zu oder, treffender ausgedrückt, wenn man auch die Intensitätszunahme der einzelnen Linien berücksichtigt, um ein Fortschreiten der Hauptenergie des Spektrums nach dem ultravioletten Teil zu.

Nur die vier Körper der Eisengruppe: Mangan, Eisen, Nickel,

Kobalt zeigen ein anderes Verhalten, wie die übrigen Körper, das um so auffallender ist, als es eine deutliche Beziehung zu ihrer Stellung in periodischem System verrät. Bei der Verdampfung im Bunsenbrenner geben die betreffenden Salze vorzügliche, außerordentlich linienreiche Spektra. Sobald die Temperatur gesteigert wurde, durch Anwendung des Leuchtgas-Luft-Gebläses, war es ganz unmöglich, auch nur eine einzige Linie zu erzielen, wenn man von den schwachen Andeutungen im Spektrum des Mangans (s. Tabelle Nr. 20) absieht. Trotz verlängerter Belichtungszeit war keine Emission zu konstatieren. Wurde jetzt jedoch die Temperatur um ca. weitere 400^0 gesteigert, indem dem Leuchtgas statt der Luft Sauerstoff zugeführt wurde, so zeigte die Flamme wieder eine deutliche Färbung, und das Spektrogramm enthielt zahlreiche Linien, die jedoch an Zahl hinter den Linien der durch den Bunsenbrenner erzeugten Spektra zurückstanden. Auch waren die Linien nur zum geringen Teil mit diesen identisch, so daß man bei oberflächlicher Betrachtung den Eindruck erhielt, als hätte man es mit den Spektren zweier verschiedener Körper zu tun. Wenn man jedoch diese Spektren vergleicht, so findet man, daß die Linien beider mit den hellsten Bogenlinien — in den bei weitem meisten Fällen sind es solche Linien, die im elektrischen Flammenbogen Umkehrung zeigen — identisch sind. Inwieweit hierbei, d. h. bei der Verteilung auf das eine oder andere Spektrum, eine Gesetzmäßigkeit obwaltet — ich vermute eine solche — habe ich noch ununtersucht gelassen.

Interessant ist auch ein Vergleich mit den Beobachtungen von Liveing und Dewar.[10]) Diese haben das Kobaltspektrum im Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse — also bei einer Temperatur, die die des Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses um einige hundert Grad übersteigt — und das Nickelspektrum bei der Explosion eines Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff untersucht. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß im Knallgas das Kobaltspektrum alle diejenigen Linien zeigt, die ich sowohl im Bunsenbrenner wie auch im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse gefunden habe; nur wenige, und zwar die schwächsten Linien fehlen im Knallgas, jedenfalls in den Angaben von Liveing und Dewar. Anders jedoch verhält es sich beim Nickelspektrum. Hier ist nur die Hälfte der Linien vorhanden, die im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse auftreten, während solche Linien, welche in dieser Flamme nicht, wohl aber in der des Bunsenbrenners vorhanden sind, bei der Explosion von Wasserstoff und Sauerstoff nicht auftreten.

Auf dieses merkwürdige Verhalten der Eisengruppe werde ich weiter unten noch zurückkommen.

Zu den übrigen Spektren ist noch einiges zu bemerken.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, stimmen meine Resultate mit denen von Eder und Valenta,[13]) die den ziemlich heißen Terquem-Brenner zur Erzeugung ihrer Spektren anwandten, zum großen Teil gut überein. Es ist jedoch auffallend, daß zur Erzeugung der angegebenen Spektra eine Belichtungszeit erforderlich war, die sechzigmal so groß war wie die meinige. Auch betreffs der unteren Grenze der Wellenlänge des ausgesandten Lichtes bin ich zu einem anderen Resultat gekommen als Eder und Valenta.

Beim Bogen- und Funkenspektrum ist diese untere Grenze noch nicht gefunden. Jedoch in der Flamme wollen Eder und Valenta [12]) und fast zur selben Zeit auch Cochin [13]) eine solche untere Grenze festgestellt haben. Sie behaupten, daß die Flammenspektra nicht zu kleineren Wellenlängen als etwa 3000 Å, wobei dies als der alleräußerste Punkt aufzufassen ist, reichen.

Kayser [14]) führt diese Behauptung an, meint jedoch dazu, daß es noch dahingestellt bleiben mag, ob kürzere Wellen wirklich nicht vorhanden sind, oder ob sie nicht nur noch viel längere Expositionszeiten zur Sichtbarmachung erfordern, was er für wahrscheinlicher hält.

Ich sehe mich veranlaßt, aus meinen Resultaten zu folgern, daß auch beim Flammenspektrum eine untere Grenze noch nicht festgestellt ist, da ich unterhalb 3000 Å zahlreiche Linien in allen drei Flammen gefunden habe. Ich habe bis 2380 Å Linien im Flammenspektrum konstatieren können, und kann deshalb wohl sagen, daß bei meinen Untersuchungen eine untere Grenze durch die geringe Durchlässigkeit der Gelatine der Trockenplatten für ultraviolettes Licht gezogen war.

Zu einem gleichen Resultat kommt Ch. de Watteville,[15]) der in den Flammenspektren eine überraschende Anzahl von Linien im äußersten Ultraviolett (2100 Å) gefunden hat.

Auch H. Ramage [16]) gibt Flammenspektra, erzeugt in der Knallgasflamme, an, deren Wellenlängen weit unterhalb 3000 Å ins Ultraviolett hineinreichen.

Ich möchte noch hervorheben, daß die Linien der Flammenspektra mit den stärksten Linien der Bogenspektra identisch sind, und zwar mit nur wenigen Ausnahmen zeigt es sich, daß alle diejenigen Linien des Bogenspektrums, welche Umkehrung zeigen, auch

im Flammenspektrum vorhanden sind, eine Tatsache, deren ich schon bei Besprechung der Spektra der Eisengruppe Erwähnung getan habe. Auch sind in den meisten Fällen die Flammenlinien sowohl im Bogen- wie auch im Funkenspektrum vorhanden.

Ähnliche Beobachtungen hat bereits Watteville[17]) gemacht. Er findet, daß alle Flammenlinien dem Bogen- und Funkenspektrum gemeinsam sind, daß andererseits die charakteristischen Funkenlinien fehlen, daß die stärksten Bogenlinien mit gleicher relativer Intensität auch in der Flamme vorhanden sind, und daß die Linien der Flammen solche sind, die im oscillierenden Funken bei Einschaltung von Selbstinduktion bleiben.

III.

Anwendung der gewonnenen Resultate auf die vorhandenen Theorien.

Wenngleich die in den vorigen Kapiteln geschilderten Ergebnisse in keiner Weise geeignet sind, für die eine oder die andere Theorie des Leuchtens der Gase und Dämpfe als zur Entscheidung beitragend ins Feld geführt zu werden, oder auch nur einer der aufgestellten Ansichten den Grad größerer Wahrscheinlichkeit zuzusprechen, so ist doch die Notwendigkeit vorhanden, in kurzen Worten das Verhältnis dieser Resultate zu den verschiedenen Theorien in möglichster Kürze zu diskutieren. Es sei mir deswegen gestattet, einen kleinen Überblick über die verschiedenen Ansichten zu geben.

Während bei den festen und flüssigen Körpern, die ja mit wenigen Ausnahmen ein kontinuierliches Spektrum geben, das Glühen zweifellos als eine Folge von Wärmezufuhr zu betrachten ist, indem die Strahlungsenergie auf Kosten von Wärme geschaffen wird, ist bei den Dämpfen und Gasen, die diskontinuierliche Spektren erzeugen, die Ursache des Leuchtens in anderer Weise denkbar. Hierüber sagt Kayser[18]) folgendes: „... Andererseits ist bei ihnen (glühende Dämpfe und Gase) der Ursprung des Lichtes vielfach recht unbekannt. Während man bei ihnen früher auch das Licht nur durch Wärme erzeugt dachte, hat sich im Laufe der Jahre immer mehr die Ansicht Bahn gebrochen, daß dies nur in einigen Fällen richtig ist, daß sehr oft das Leuchten mit der etwa gleichzeitig vorhandenen Temperatur nur indirekt zu tun hat, daß jedenfalls Licht und Wärme auch getrennt vorkommen können. Wie dies aber in den einzelnen Fällen richtig ist, und auf Kosten welcher

anderen Energie das Licht dabei erzeugt wird, das ist bis jetzt meist noch nicht aufgeklärt; wir bewegen uns überall auf dem Boden recht unsicherer und sich wiedersprechender Hypothesen".

Angesichts dieser Tatsachen halte ich es für zu weit führend, die sämtlichen hierüber aufgestellten Theorien zu besprechen. Ich greife darum nur das Wesentlichste heraus.

Die verschiedenen Hypothesen lassen sich sämtlich in zwei Klassen teilen, die man als solche physikalischer und chemischer Natur bezeichnen kann.

Das Glühen der Gase und Dämpfe auf einen bestimmten *physikalischen Zustand* der kleinsten Teilchen zurückzuführen, führt dazu, atomistische Bilder zu geben, die große Verschiedenheiten aufweisen können, da sie von der Beschaffenheit der Körper abhängig sind, die man als Emissionszentren betrachtet.

Es bleibe zunächst dahingestellt, auf Kosten welcher Form physikalischer Energie der Zustand, er sei, welcher er wolle, trotz Energieausstrahlung erhalten bleibt. Dann fragt es sich noch, wie der Mechanismus zu denken ist, durch welchen die zugeführte Energie in Licht verwandelt wird.

Obgleich in der neuesten Zeit auf diesem Gebiete eine Wandlung der Ansichten vielfach Platz gegriffen hat, und der Mechanismus als ein elektrischer angesehen wird, so sind doch die älteren Anschauungen, bei welchen die Natur der wirkenden Kraft nicht so genau spezialisiert wird, ausreichend zur Darstellung des Mechanismus der Vorgänge.

Ich muß es mir versagen, auf die zahlreichen Arbeiten einzugehen, die hierüber seit dem Jahre 1895 gemacht worden sind, und die von dem Gedanken ausgehen, daß die Atome sich alle aus kleinen Teilchen aufbauen, die für alle Körper identisch sind. Sei es nun, daß man nach Larmor[19]) die Elektronen als Bausteine des Atoms ansieht, sei es, daß man mit Thomson[20]) sie als „*Corpuskeln*" bezeichnet.

Das Bestreben, atomastische Bilder zu entwickeln und aus diesen auf gewisse Veränderungen der Spektrallinien Folgerungen zu ziehen, ist jetzt augenblicklich im Mittelpunkt des Interesses. Von den neuesten Arbeiten hierüber will ich nur eine solche von W. J. Humphrey[21]) nennen.

Sieht man von allen derartigen Arbeiten ab, so kann man finden, daß einer ziemlich allgemeinen Anerkennung sich die nach-

folgende Theorie des Entstehens der Ätherschwingungen — ohne Rücksicht auf die dabei wirksame Kraft — erfreut.

Eine recht anschauliche Schilderung geben u. a. Kayser und Runge.[22])

Man denkt sich die Körper bestehend aus Molekeln, die ihrerseits sich aus mehreren gleichen oder ungleichen Atomen zusammensetzen, deren Menge von Druck und Temperatur abhängt. Die Molekeln vollführen eine ständige Bewegung, die dem Aggregatzustand des betreffenden Körpers angepaßt ist und sich als Wärme äußert. Bei den festen und den flüssigen Körpern ist diese Bewegung durch die zwischen den einzelnen Molekeln herrschende Anziehungskraft — bei den festen bedeutend mehr als bei den flüssigen — stark beeinträchtigt, was bei den Gasen und Dämpfen nicht der Fall ist.

Diese Molekeln sind nun nicht als ein starres Ganze zu betrachten, sondern sie bestehen aus Atomen, die nun ihrerseits eine Bewegung ausführen. War nun zwar die Bewegung der Molekeln für alle Gase und Dämpfe identisch, wenn man von der Weglänge und Geschwindigkeit absieht, so muß doch die Atombewegung für jedes Molekel anders geartet sein; ist sie doch von der Masse, Anzahl und Lagerung der Atome, von den zwischen ihnen tätigen Kräften und schließlich auch von der Art der Zusammenstöße verschiedener Molekeln abhängig.

Es liegt nun die Annahme nahe, daß ein innerer Zusammenhang zwischen der Atombewegung und den Ätherschwingungen besteht, die wir wahrnehmen und deren Ausdruck das Spektrum ist.

Bei den festen Körpern liegen die Molekeln so nahe, daß die Atome ihre Eigenschwingungen auszuführen nicht imstande sind, da sie durch äußere Kräfte beeiflußt werden. Die ständige Zuführung von Energie durch die Flamme erzeugt fortwährend Zusammenstöße, die Schwingungen jeglicher Art zur Folge haben. Bei niedriger Temperatur sind die Schwingungen noch verhältnismäßig langsam, so daß sie nur als Wärme wahrgenommen werden. Doch jede Temperatursteigerung bedingt eine größere Geschwindigkeit der Schwingungen, so daß kürzere ultrarote, bald auch sichtbare Strahlen entstehen. Zu den langen Wellen roten Lichtes gesellen sich solche von gelbem Licht und so fort, bis endlich bei der höchsten Temperatur das Spektrum des glühenden Körpers ein vollständiges kontinuierliches Band bis ins äußerste Ultraviolett zeigt.

Die flüssigen glühenden Körper zeigen ein ganz analoges Verhalten.

Bei den leuchtenden Gasen und Dämpfen dagegen sind die zusammenhaltenden und mithin entgegenwirkenden Kräfte so gering, daß die Zusammenstöße der Molekeln seltener sind und infolgedessen weniger in Betracht kommen; daher können sich die Eigenschwingungen frei entwickeln, so daß im Spektrum in erster Linie die ihnen entsprechenden Wellenlängen sichtbar werden, und somit ein diskontinuierliches Spektrum — Banden- oder Linienspektrum — entsteht.

Wie weit der Zusammenhang zwischen Atombewegung und Ätherschwingungen geht, ob die Atomschwingungen mit den Ätherschwingungen identisch sind — es würden dann die Schwingungszahlen der beobachteten Spektrallinien direkt die der Atome geben — oder ob die Atomschwingungen nur die des Äthers anregen oder auslösen, indem man annimmt, daß jedes Molekel von Lichtäther umgeben ist, der seiner Masse und Gestalt nach nur bestimmter Schwingungen fähig ist, wird dahingestellt gelassen.

Ich komme somit auf die verschiedenen Energiequellen zu sprechen, die befähigt sind, in der geschilderten Weise Schwingungen des Lichtäthers zu entfachen.

Kirchhoff und Bunsen[23]) nahmen an, daß die in der Flamme verflüchtigten Salze bei der hohen Temperatur derselben zerfallen, „und daß es somit immer die Dämpfe der freien Metalle sind, welche die Linien desselben erzeugen". Sie betrachten also die Moleküle des freien Metalls als Emissionszentren und schreiben die den einzelnen Metallen eigentümliche Emission dem durch die Wärmezufuhr glühenden Metalldampf zu.

Mitscherlich[24]) nimmt als Emissionsursache ebenfalls das Glühen durch Wärmezufuhr an, kommt jedoch zu der Überzeugung, daß außer den freien Metallen auch die Moleküle der Verbindungen als Emissionszentren zu betrachten sind.

Auf demselben Standpunkte steht auch J. N. Lockyer,[25]) der stets den Einfluß der Temperatur außerordentlich betont.

Paschen[26]) hat Versuche mit erhitzten Gasen gemacht, die er auf die Verbrennungsprodukte der Flammen selbst und die zugeführten Dämpfe von Metallen und Verbindungen überträgt. Aus seinen Versuchen schließt er, daß von einer Dissoziation in den Flammen nicht die Rede sein kann, ebensowenig von einem chemischen Prozeß, da die Vorgänge auch noch bei einer Temperatur

stattfinden, die einige hundert Grad nicht übersteigt, vielmehr hält er nach seinen Versuchen den Schluß für einwandfrei, daß das diskontinuierliche Spektrum eine Folge der Wärmeemission sei, daß die hoch erhitzten Gase in den Flammen eine reine Wärmestrahlung aussenden.

Geht man von dieser Annahme der Emission durch Wärme aus, so kann man die im vorigen Kapitel gegebenen Resultate so erklären, daß Temperatursteigerung einerseits eine Vermehrung des Metalldampfes, andererseits ein stärkeres Glühen zur Folge hat. Man kann annehmen, daß selbst in den wenig heißen Flammen, wie z. B. der Bunsenbrenner es ist, eine Emission sämtlicher Linien stattfindet. Daß dieselben auf der Platte nicht erscheinen resp. nicht sichtbar sind, liegt daran, daß sie bei weitem zu schwach sind. Um sie auf der photographischen Platte zu erhalten, müßte man die Expositionszeit ganz ungeheuer steigern, ein Versuch, der auch von Eder und Valenta[27]) mit einem gewissen Erfolge durchgeführt worden ist. Jedoch würde bei den ganz schwachen Linien, selbst bei sehr langen Expositionen, der Schwellenwert der Platte nicht erreicht werden.

Durch das durch Temperatursteigerung verstärkte Glühen einer größeren Menge Metalldampfes tritt eine derartige Verstärkung der Emission ein, daß auch schwächere, ja schließlich die schwächsten Linien eine Intensität erhalten, die zum Sichtbarwerden auf der Platte genügt.

Etwas abweichend von den bisher geschilderten Ansichten verhält sich P. Lenard, wie er in den letzten Jahren durch mehrere Arbeiten dargelegt hat.

Nachdem er in früheren Arbeiten[28]) gezeigt hatte, daß die leuchtenden Dämpfe in einer Flamme positive Ladung besitzen, von der Beobachtung ausgehend, daß sie im elektrischen Felde nach der negativen Seite hin wandern, daß jedoch aus der Geschwindigkeit der Wanderung zu folgern sei, „daß die Atome nicht dauernd die positive Ladung besitzen können, sondern nur intermittierend, in Abwechslung mit dem elektrisch neutralen Zustande“, kommt er in einer weiteren Arbeit[29]) zu der Ansicht, „daß jedes Metallatom mindestens ebenso vieler, voneinander verschiedener Zustände fähig sein müsse, als sein Spektrum Serien hat, wobei jedem der Zustände die Schwingungsdauern der betreffenden Serie als Eigenschwingungsdauer zuzurechnen sind“. Er schließt dies in erster Linie aus seinen Beobachtungen, die er am elektrischen Flammenbogen gemacht hat,

bei denen er Flammenschichten nachgewiesen hat, die eine einzige Spektralserie des eingeführten Metalles für sich allein emittieren.

Von diesen seinen Voruntersuchungen ausgehend, kommt nun Lenard in seiner neuesten Arbeit[30]) zu dem Resultat, genauere Angaben machen zu können, welchen Zuständen die verschiedenen Spektralserien zuzuschreiben sind.

Die Emissionszentren der Hauptserien erweisen sich als elektrisch neutral, während die der Nebenserien und mit diesen auch die des kontinuierlichen Grundes — der kontinuierliche Grund ist nach Lenard nichts weiter als das Resultat starker Verbreiterung und Hofbildung der Nebenserienlinien — positiv geladene Metallatome — Metallkationen — sind, d. h. solche Metallatome, welche negative Elementarquanten verloren haben. Es liegt nun die Annahme nahe, „daß die verschiedenen Nebenserien desselben Metalles von Atomen emittiert werden, welche eine verschiedene Zahl von Elementarquanten verloren haben, im besonderen, daß die Emissionszentren der I., II., III., . . . Nebenserie Atome sind, welche 1, 2, 3, . . . negative Elementarquanten verloren haben".

Elektrolytische Dissoziation in den Flammen hält Lenard für ausgeschlossen, da sich nur positiv geladene Träger vorfinden, aber kein materielles negatives Ion. Er kommt vielmehr zu dem Schluß, daß die freien Metallatome anzusehen sind, als das Resultat chemischer Reduktion des eingeführten Salzes durch den vorhandenen Kohlenstoff oder Wasserstoff, hält jedoch die Mitwirkung thermischer Dissoziation für wahrscheinlich.

Von wesentlicher Bedeutung ist jedoch auch der Übergang aus dem elektrisch neutralen in den positiv geladenen Zustand. Dieser Vorgang spielt sich nach Lenard dauernd von neuem ab, wenn er dadurch rückgängig geworden ist, daß die positive Ladung des Atoms durch Aufnahme von Elementarquanten aus der Umgebung neutralisiert worden ist. Bezeichnet man nun Atome oder auch Moleküle, die durch irgendeine äußere Einwirkung freie negative Elementarquanten von sich geben und somit dem fortwährenden Wechsel von Neutralität und positiver Ladung unterliegen, als *„emissiv"*, so liegt die Frage nahe, wodurch die *„Emissivität"* hervorgerufen wird.

Diese Frage beantwortet Lenard damit, daß er die Emissivität der Metallatome als *„Nähewirkung"* erklärt, wobei unter Nähewirkung die bei großer gegenseitiger Nähe zweier Atome stattfindende

Wirkung des Ineinandergreifens der elektrischen Felder der beiden Atome zu verstehen ist.

Geht man jetzt zu der Frage über, in welcher Weise eine Temperatursteigerung zur Bildung freier Metallatome einerseits und zur Emissivität andererseits sich verhält, so wird sich aus dem vorher Gesagten zwanglos nachstehendes folgern lassen.

Die Konzentration der freien Metallatome, die ja für die Hauptserie maßgebend sind, steigt mit Erhöhung der Temperatur außerordentlich stark, da das Entstehen derselben, wie vorher gesagt, als eine Folge der chemischen Reduktion in den Flammengasen und der thermischen Dissoziation anzusehen ist.

Die Emissivität ihrerseits, die für die Nebenserien von Bedeutung ist, ist in kälteren Flammen außerordentlich gering, ja bei verhältnismäßig geringen Temperaturen gleich Null, und steigt proportional der Temperatursteigerung, was leicht denkbar ist, da die Nähewirkung um so stärker in Aktion tritt, je größer die Nähe der Gasmoleküle ist; denn es kann nach Lenard angenommen werden, daß diese „bei ihren Zusammenstößen infolge der Wärmebewegung um so größere Nähe erreichen, je größer ihre Geschwindigkeiten sind, d. h. je heißer das Gas ist".

Etwas abweichend von den vorher geschilderten Auffassungen sind die Arbeiten, die in den Flammen eine elektrolytische Dissoziation annehmen.

Hiernach sind Ionen als Emissionszentren anzusehen.

Der entschiedenste Vertreter dieser Theorie ist Arrhenius,[31]) und ich will deshalb nur seiner Arbeiten hierüber Erwähnung tun.

Der Kernpunkt ist hier folgender:

Die in die Flamme gebrachten Metallsalze werden dissoziiert. Die Reaktion, welche zur Bildung freier Ionen führt, besteht in einer Einwirkung des Wasserdampfes der Flamme auf das Salz, welche z. B. nach dem Schema

$$KCl + H_2O = HCl + KOH$$

vor sich geht; das gebildete Hydroxyd spaltet sich sodann zu einem Bruchteil in die Ionen:

$$KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH}.$$

Arrhenius mißt das Leitvermögen. Seiner direkten Beobachtung zufolge leitet die entstandene Säure in der Flamme nicht. Er findet einen direkten Zusammenhang zwischen Leitvermögen und Licht-

emission. Er nimmt an, daß die positiv elektrisch geladenen Metallatome die Eigenschaft haben, Licht von bestimmten Wellenlängen zu emittieren und zwar so lange, bis sie in den kälteren Teilen der Flamme durch Vereinigung mit den OH-Ionen sich wieder entladen. Aus dem Hydroxyd und der anfangs gebildeten freien Säure entsteht beim Verlassen der Flamme schließlich wieder das Salz.

Es sind gegen diese Ansichten vielfach Einwände erhoben worden, so namentlich von Hemptinne[32]) und von Smithells, Dawson und Wilson,[33]) die zu dem Resultat kamen, daß zwar die Messungen, die Arrhenius für die Alkalisalze gemacht hat, ihre Richtigkeit haben, daß jedoch die Folgerungen, die er daraus für alle übrigen Körper zieht, falsch sind.

Wenngleich nun die Ansichten von Arrhenius hierdurch noch nicht widerlegt sind, so bedürfen sie doch der Modifizierung in einzelnen Punkten.

Nach dieser Annahme, die freien Ionen als Erreger der Emission zu betrachten, ist es notwendig, auf die Dissoziation der Metallsalze in der Flamme die allgemeinen Regeln für elektrolytische Dissoziation anzuwenden. Je höher die Temperatur des Mediums steigt, desto größer wird die Konzentration der Ionen, und die Folge ist, daß die Emission eine stärkere wird, während gleichzeitig die Leitfähigkeit der Flamme steigt, wie Arrhenius gezeigt hat.

Ob tatsächlich die von mir beobachtete Verstärkung der Emission in dieser Weise zu erklären ist, wage ich nicht zu entscheiden; doch ist diese Erklärung mindestens ebenso plausibel wie die anderen bisher angeführten Erklärungen.

Allen diesen geschilderten Theorien ist das eine gemeinsam, daß sie die Erregung der Ätherschwingungen einem bestimmten Zustande des betreffenden Materials zuschreiben und von der unmittelbaren Wirkung eines *chemischen Vorganges* absehen.

Vielfach findet man gerade in neuester Zeit die Ansicht vertreten, die Lichtemission sei eine Folge in den Flammen vor sich gehender chemischer Prozesse oder, um mit Wiedemann zu reden, eine Chemilumineszenz.

Schon Hoppe-Seyler[34]) sagt 1872 hierzu:

„Die Intensität der Lichtentwicklung ist abhängig von der Größe der Exkursionen der Atome, sie ist daher besonders groß beim Zerfall der chemischen Moleküle und Bildung neuer Körper."

Er steht noch nicht völlig auf dem genannten Standpunkt, son-

dern er nimmt nur eine Verstärkung der Lichtwirkung durch die chemischen Prozesse an.

Arbeiten von Liveing und Dewar und anderen Forschern zeigen, daß Dämpfe und Gase leuchtend werden können, ohne hoch erhitzt zu sein, aber sie führen nicht zu dem Schlusse, daß Wärme allein überhaupt kein Leuchten hervorrufen könne.

Pringsheim[35]) geht schließlich so weit, mit aller Entschiedenheit zu behaupten, daß die Emission der Linienspektra eine Folge der chemischen Prozesse in der Flamme sei, und zwar schließt er aus seinen Versuchen auf eine Reduktion.

Ihm gegenüber steht C. Fredenhagen,[36]) der zwar ein ebenso entschiedener Anhänger der Chemilumineszenz in der Flamme ist; jedoch aus seinen umfangreichen Arbeiten, die sich in der Hauptsache mit der Emission zahlreicher Metallsalze in der Kohlenoxydflamme, Chlorwasserstoffflamme und Bunsenflamme beschäftigen, jedoch auch andere Flammen berücksichtigen und sich mit Spektren durch elektrische Erregung befassen, folgert er, daß als Ursache des Leuchtens in vielen Fällen ein Oxydationsprozeß maßgebend ist.

Diese Frage wurde auch letzthin von Fredenhagen in der Versammlung der „Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte“ (Dresden 15.—21. September 1907) in einem Vortrage: „Die Emissionsursache der Spektren“ behandet.[37]) Doch ist bis jetzt noch nicht eine Einigung erzielt, da Pringsheim in der Diskussion wiederum auf den Reduktionsprozeß den Hauptwert gelegt hat.

Sieht man von diesen Unterschieden ab, und stellt dementsprechend das Vorsichgehen des chemischen Prozesses in der Flamme als Ursache des Leuchtens der Gase und Dämpfe hin, so muß man annehmen, daß bei jeder Steigerung der Temperatur eine Steigerung der chemischen Energie stattfindet, wie dies ja allgemein in der Chemie der Fall ist. Eine derartige Steigerung der chemischen Energie muß auch eine solche der Lichtenergie zur Folge haben, da diese ja aus derselben entsteht, ein Umstand, dem meine Resultate nicht widersprechen.

In den bisherigen Ausführungen habe ich stets das eigenartige Verhalten von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt bei Temperatursteigerung außer acht gelassen.

Das Verhalten dieser Körper erkläre ich mir folgendermaßen:

Die Chloride dieser Metalle sind bereits bei der Temperatur des Bunsenbrenners flüchtig und geben somit ein Spektrum analog den übrigen Salzen. Die Bunsenflamme ist jedoch nicht geeignet,

diese Salze in derselben Weise chemisch zu verändern, wie dies die Flamme des Leuchtgas-Luft-Gebläses tut. Bei dieser werden nämlich die leicht verdampfbaren Chloride in demselben Augenblick, in dem sie in die Flamme gelangen, in schwer flüchtige, äußerst beständige Oxyde verwandelt, wie durch angestellte Versuche gefunden wurde. Die Folge ist, daß die Oxyde zwar ins Glühen kommen, jedoch nicht als Dampf, sondern als feste Körper, und dementsprechend ein kontinuierliches Spektrum zu erzeugen befähigt sind. Anders verhält es sich jedoch im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse. Hier ist die Flamme heiß genug, das anfänglich gebildete Oxyd zu verdampfen, bevor es in die beständigste Form übergeht. Sobald es einmal verdampft ist, ist auch anzunehmen, daß es sich dem Chlorid analog verhält, jedoch muß man berücksichtigen, daß von der in der Flamme vorhandenen Energie soviel aufgewendet worden ist, das anfänglich gebildete Oxyd zu verdampfen und diesen Dampf zu zersetzen, daß die dann noch vorhandene Energiemenge nicht ausreicht, die Ätherschwingungen ebenso stark zu erregen, wie dies die Bunsenflamme vermag, die einen geringeren Energieverlust durch das Vorhandensein von Chloriddampf zu verzeichnen hat. Die Folge muß dementsprechend die sein, daß die Spektren von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse linienärmer sind als in der Bunsenflamme, während das Leuchtgas-Luftgebläse überhaupt kein diskontinuierliches Spektrum zu erzeugen vermag.

Es ist in dem Vorhergehenden stets nur auf die Zahl der Linien Rücksicht genommen, niemals jedoch auf die Breite derselben. Es ist ja nicht ausgeschlossen, daß gewisse schwache Linien, die im Knallgas noch sichtbar sind, bei Verminderung der Temperatur eine Verbreiterung erfahren, so daß ihre Intensität derart gering wird, daß sie den Schwellenwert der photographischen Platte nicht erreichen.

Es ist jedoch hierüber noch nichts Bestimmtes auszusagen, da das Wesen der Verbreiterung noch nicht erkannt ist. Kayser nennt die Breite der Linien „eine komplizierte und vorläufig ganz unbekannte Funktion der Temperatur des Partialdruckes und der Dicke der Schicht".

Nach Liveing und Dewar hat die Verbreiterung der Linien ihre Ursache nicht in Wärme oder Druck, sondern in einer Störung der Molekeln während der Zusammenstöße, verursacht durch die beiden genannten Faktoren.

Zweifellos ist eine Veränderung der Temperatur als eine Ursache der Verbreiterung der Linien zu betrachten, wie weit sie jedoch dabei beteiligt ist, ist unbekannt.

Nach Kayser[38]) scheint „die Breite der Linien zu wachsen, wenn die Dichte des Dampfes vermehrt wird. Es scheint aber wesentlich von der Temperatur abzuhängen, ob eine starke Verbreiterung eintritt oder nicht, in der Weise, daß bei niedriger Temperatur die Verbreiterung größer ist."

Ob eine derartige Erklärung tatsächlich für das Nichtvorhandensein gewisser Linien in weniger heißen Flammen herangezogen werden darf, das zu entscheiden bin ich auf Grund meiner Untersuchungen durchaus nicht imstande.

Anmerkungen.

1) Proc. Roy. Soc. **24.** 352—354. 1876.
2) Phil. Mag. (6) **2.** 753—754. 1901.
3) Phil. Mag. (5) **18.** 161—173. 1884.
4) Kayser, Handb. **II.** 333.
5) Wiedem. Ann. **50.** 409—443; **51.** 1—39; **52.** 209—237; **53.** 334—336.
6) C. R. **135.** 1329—1332. 1902. — C. R. **138.** 346—349. 1904. — Phil. Trans. A. **204.** 139—168.
7) Ann. d. Phys. (4) **17.** 197—247.
8) Siehe Seite 28.
9) C. R. **138.** 346—349. 1904.
10) Phil. Trans. **179.** 231. 1888.
11) Wien. Denkschr. von 1893 ab.
12) Wien. Denkschr. **60.** 1893.
13) C. R. **116.** 1055—1057. 1893.
14) Kayser, Handb. **I.** 230.
15) Phil. Trans. A. **204.** 139—168.
16) Proc. Roy. Soc. **70.** 1—27 und 303—312.
17) C. R. **135.** 1329—1332. 1902.
18) Kayser, Handb. **II.** 139.
19) Phil. Trans. **186.** 696—743. 1895. — Rep. Brit. Ass. **1897.** 555—556.
20) Phil. Mag. (5) **44.** 293—317. 1897.
21) Astrophys. Journ. **23.** 233—247. 1906.
22) Abh. Berl. Akad. 1888.
23) Pogg. Ann. **60.** 161. 1860.
24) Pogg. Ann. **116.** 499. 1862 und **121.** 459. 1864.
25) Phil. Trans. **163.** 253. 1873. — Proc. Roy. Soc. **22.** 371. 1874.
26) Wiedem. Ann. **50.** 409—443; **51.** 1—39; **52.** 209—237. 1894.
27) Wien. Denkschr. **60.** 1893.
28) Ann. d. Phys. **9.** 642. 1902.

29) Ann. d. Phys. **11.** 649. 1903.
30) Ann. d. Phys. **17.** 197. 1905.
31) Bih. till K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **13.** 1. 1—28. 1887. — Wiedem. Ann. **32.** 545—572. 1887.
32) Zs. f. phys. Chem. **12.** 244—274. 1893.
33) Phil. Trans. **193.** A. 89—128. 1899.
34) Pogg. Ann. **147.** 101—105.
35) Wiedem. Ann. **45.** 428—459. 1892.
36) Ann. d. Phys. (4) **20.** 133.
37) Referat darüber siehe Chem. Zeit. **1907.** 977.
38) Kayser, Handb. **II.** 296.

Verzeichnis der Abkürzungen.

r. K. gem.	=	rote Kante gemessen.
bl. K. gem.	=	blaue Kante gemessen.
K., R. abf.	=	Kante gemessen, nach Rot abfallend.
Max.	=	Maximum.
unsch.	=	unscharf.
sm.	=	schmal.
br.	=	breit.
verw.	=	verwaschen.

Zur Berechnung photochemischer Reaktionen.

Von

Chr. Winther.

Eine der interessantesten und wichtigsten Probleme der messenden Photochemie ist die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Reaktionen in erster Linie vom noch vorhandenen Licht oder vom absorbierten Licht abhängt. Sehen wir einmal nach, was die Geschichte der Photochemie über diese Sache weis.

In seinem geistreichen Vortrag: „Die Aufgaben der Photochemie“ [1]) sprach sich R. Luther 1905 in der Richtung aus, daß wir über die genannte Frage gar nichts wissen. Bis zu dieser Zeit hatte man wohl allgemein angenommen,[2]) daß es das noch vorhandene Licht, also die Lichtintensität in jedem Punkt des bestrahlten Systems, sei, das die Geschwindigkeit bestimmte. Auf dieser Grundlage fußend, hat Gros[3]) im Jahre 1901 die erste vollständige Geschwindig-

keitsformel einer einseitigen photochemischen Reaktion entwickelt, und in der Folge wurde diese Formel von Goldberg[4]) an dem Fall der Oxydation von Chinin mit Chromsäure geprüft und bestätigt.

Es sollte jedoch nicht lange dauern, bis die Sachlage sich anscheinend bedeutend änderte. Schon im Jahre 1905 kamen Luther und Weigert[5]) durch ihre schöne Arbeit über die Umwandlung von Anthrazen in Dianthrazen zum Ergebnis, daß „die in einem Volumelement in einer gewissen Zeit veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes proportional ist der in derselben Zeit in diesem Volumelement absorbierten Lichtmenge“.[6])

Dieser Sieg der „Absorptions“auffassung über die „Intensitäts“-auffassung war jedoch, wie gleichzeitig bemerkt wurde, nur ein rein formeller; die beiden Auffassungen werden einander in dem Falle decken, daß der lichtempfindliche Stoff mit der Ordnung 1 in die Geschwindigkeitsformel eingeht. Da dies eben mit dem Anthrazen der Fall ist, so läßt also dieses Beispiel eine Entscheidung nicht zu, und die beiden genannten Forscher betonen denn auch, daß sie nur aus Zweckmäßigkeitsgründen, weil sie die einfachere ist, der Absorptionsauffassung den Vorzug gegeben haben.

Auf dieser Auffassung fußend, hat dann Goldberg[7]) im Jahre 1906 den theoretischen Verlauf einer photochemischen Reaktion berechnet und seine Formel durch eine erneute Untersuchung der Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure geprüft und bestätigt gefunden.

Die Verallgemeinerung ließ nicht lange auf sich warten. In seinem Vortrag auf der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft stellte R. Luther das folgende photokinetische Gesetz auf:[8]) „Die photochemisch umgewandelte Stoffmenge ist proportional der vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Energie.“

Die letzte Phase der Angelegenheit wird endlich von der gleichzeitigen Arbeit von F. Weigert[9]) über die Ozonzersetzung durch Licht gebildet. Weigert schreibt hier:[10]) „Man kann also sagen, daß die photochemische Reaktion lediglich proportional der vom Chlor absorbierten Lichtmenge verläuft. Obgleich eine solche Parallelität als sehr wahrscheinlich schon öfters vermutet worden ist, scheint jedoch hier das erstemal eine experimentelle Bestätigung vorzuliegen.“

Die Frage scheint also endgültig erledigt zu sein.

Beim Nachdenken wird es aber auffallen, daß die Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure im Jahre 1902 der Intensitätsauffassung, im Jahre 1906 dagegen der Absorptionsauffassung ent-

sprechen sollte. Es wird somit dringend notwendig, die Formeln von Gros und von Goldberg näher zu vergleichen.

Die Formel von Gros lautet:

$$u = k\frac{c^{n-1} J_0}{\ln m}(m^{ca} - 1),$$

wo u die Geschwindigkeit,
k eine Konstante
c die Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes,
n die Reaktionsordnung,
J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes,
m der Transparenzkoeffizient,
a die Dicke der durchstrahlten Schicht

bedeutet.

Die Größe $\ln m$ geht als Konstante in die Größe k ein. Schreibt man die Geschwindigkeitsformel in der gewöhnlichen Form, so wird

$$-\frac{\delta c}{\delta t} = k_1 c^{n-1} J_0 (1 - m^{ca}).$$

Die Formel von Goldberg lautet:

$$-\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{K J_0 q}{v}(1 - m^{cl}),$$

wo q der Querschnitt des Strahlenbündels,
v das Volum des Reaktionsgefäßes,
l die Dicke des Reaktionsgefäßes

bedeutet. Hier sind q und v Konstanten, die folglich in die Größe K eingehen. Die Formel wird dann

$$-\frac{\delta c}{\delta t} = K_1 J_0 (1 - m^{cl}).$$

Für den Fall $n = 1$, was eben bei Chinin-Chromsäure zutrifft, werden somit die beiden Formeln vollkommen identisch. Es ist hiermit gar nichts Neues gesagt, denn Luther und Weigert haben in ihrer oben zitierten Arbeit darauf hingewiesen, daß „zwischen beiden Formulierungen überhaupt kein prinzipieller Gegensatz besteht", daß aber die Absorptionsauffassung eine Spezialisierung (für $n = 1$) der Intensitätsauffassung ist. Es scheint mir aber, daß es einmal ausdrücklich gesagt werden muß, daß derselbe Nachweis der teilweisen Identität der beiden Formulierungen auch für einseitige Prozesse und speziell für die Entwicklungen von Goldberg gültig ist.

Wie steht es nun mit dem angeblichen Beweis der Absorptionsauffassung, der Weigert gelungen sein soll. Seine Formel ist

$$v = 0{,}425\,(1 - e^{-0{,}065\,c})$$

wo v die Geschwindigkeit der Ozonzersetzung und c die Chlorkonzentration ist.

Probieren wir einmal, die Formel von Gros für diesen Fall zu entwickeln. Die Geschwindigkeit ist hier, wie Weigert nachgewiesen hat, von der Ozonkonzentration vollständig unabhängig. In Tiefe x ist die Lichtintensität $\mathfrak{J}_{(x)}$, und in der darauf folgenden, unendlich dünnen Schicht δx ist die Geschwindigkeit (nach der Intensitätsauffassung) folglich:

$$\delta v = k \cdot \mathfrak{J}_{(x)}\,\delta x$$

$\mathfrak{J}_{(x)}$ hängt nur von der Konzentration des Chlors derart ab, daß

$$\mathfrak{J}_{(x)} = \mathfrak{J}_0 \cdot m^{cx},$$

wo m den Transparenzkoeffizient darstellt. Danach ist

$$\delta v = k\mathfrak{J}_0\, m^{cx}\,\delta x$$

und

$$v = k\mathfrak{J}_0 \int_0^a m^{cx}\,\delta x$$

wo a die Dicke der durchstrahlten Schicht ist. Also

$$v = \frac{k\,\mathfrak{J}_0}{\ln m}(m^{ca} - 1)$$

Wählen wir jetzt die Einheit der Schichtdicke so, daß das Licht beim Durchgang derselben auf $^1/_e$ geschwächt wird, so hat man anstatt $m : e^{-1}$, für $\ln m : -1$ einzusetzen, und die Formel wird dann:

$$v = k\,\mathfrak{J}_0\,(1 - e^{-ca}).$$

Die vollständige Identität der Formeln von Gros und von Weigert ist hiernach offenbar.

Es geht aus diesen Entwicklungen hervor, daß eine bestimmte Entscheidung zwischen der Intensitäts- und der Absorptionsauffassung noch nicht getroffen werden kann. Gleichzeitig ist aber der Weg angezeigt worden, auf welchem die Frage gelöst werden kann: dann nämlich, wenn der lichtempfindliche Stoff mit einem mehr als 1 betragenden Ordnungskoeffizienten in die Geschwindigkeitsformel eingeht.

Wenn aber die Verallgemeinerung, welche **Luther** kürzlich gemacht hat,[11]) und wonach es geradezu als Gesetz ausgesprochen wird, daß die Ordnungszahl des lichtempfindlichen Stoffes 1 sein muß, sich künftig als zutreffend erweisen sollten,[12]) dann ist die Möglichkeit für eine Entscheidung der hier behandelten Frage — wenigstens auf dem hier berücksichtigten Wege — ja nur sehr gering.

Kopenhagen, Chemisches Universitätslaboratorium.
November 1908.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift **3.** 257. 1905.
2) z. B. Lemoine. Ann. chim-phys. [7] **6.** 433. 1895.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **37.** 157. 1901.
4) Ibidem. **41.** 1. 1902.
5) Ibidem **51.** 297; **53** 385. 1905.
6) Zeitschr. f. phys. Chem. **53.** 405. 1905.
7) Diese Zeitschr. **4.** 95. 1906.
8) Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** 450. 1908.
9) Ibidem. **14.** 591. 1908.
10) loc. cit. 594.
11) Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** 450. 1908.
12) Siehe z. B. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** 594.

(Eingegangen am 29. November 1908.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Der Sportphotograph. Amateurblatt. Verlag: Paul Förster.

R. Winkel, Göttingen. Preisverzeichnis über Mikroskope und Hilfsapparate.

Die Rathenower optische Industrieanstalt hat ihre Firmenbezeichnung geändert in „Emil Busch, Aktiengesellschaft, Optische Industrie“.

Leppin & Masche, Berlin. Prospekte über Reproduktionen von Rowland-Gittern, über Tesla-Instrumentarium u. a.

Kleine Mitteilungen.

Über den Clayden-Effekt. Wird eine photographische Schicht durch Funkenlicht (Clayden, Wood), durch äußerst kurze, kräftige Strahlung mit gewöhnlichem Licht (Wood), durch Röntgenstrahlen (Villard, Luther und Uschkoff), durch Kathodenstrahlen (Zehnder), oder durch Scherung (Warnerke) entwicklungsfähig gemacht, und darauf gewöhnlichem Licht ausgesetzt, so zeigt sich bei der Entwicklung, daß die beiden Einwirkungen sich nicht einfach zueinander addiert haben. Es sei

$$\left.\begin{array}{ll} S_v & \text{die durch die erste Einwirkung allein} \\ S_n & \text{die durch die Nachbelichtung allein} \\ S_{v+n} & \text{die durch beide Einwirkungen gemeinsam} \end{array}\right\} \begin{array}{c}\text{hervorgerufene} \\ \text{Schwärzung} \\ \text{(Dichtigkeit);}\end{array}$$

dann können je nach der Stärke der ersten bzw. zweiten Einwirkung folgende Fälle eintreten:

$$S_{v+n} \begin{array}{l} < S_v + S_n \\ > S_n \\ > S_v \end{array} ; \quad S_{v+n} \begin{array}{l} < S_v + S_n \\ < S_n \\ > S_v \end{array} ; \quad S_{v+n} \begin{array}{l} < S_v + S_n \\ < S_n \\ < S_v \end{array} .$$

Dieses Phänomen wird nach seinem Entdecker, der es bei Blitzaufnahmen beobachtete, als Clayden-Effekt bezeichnet und tritt besonders leicht bei bestimmten Plattensorten auf (Villard, Walter, Lüppo-Cramer). Ähnliche Effekte sind auch bei Kombinationen jener Einwirkungen unter sich möglich; nach R. W. Wood wird in nachstehender Reihe jedes vorhergehende Agens durch die Wirkung jedes nachfolgenden beeinträchtigt, aber niemals bei umgekehrter Reihenfolge: Scherung, Röntgenstrahlen, Lichtstöße, gewöhnliches Licht. A. P. H. Trivelli hat bereits darauf hingewiesen, daß die von zahlreichen Forschern vertretene Anschauung, die erste Einwirkung mache die Schicht unempfindlicher, nicht haltbar ist. Besonders spricht meines Erachtens die Möglichkeit der Verminderung von S_v gegen jene Auffassung. Die älteren Angaben sowie neue von Herrn cand. M. Volmer angestellte Versuche lassen vermuten, daß vornehmlich — soweit es sich um Strahlungswirkungen handelt — stoßartige Einwirkungen durch Bestrahlungen mehr kontinuierlichen Charakters beeinträchtigt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch gleichartige Einwirkungen zum Clayden-Effekt führen, wenn $i_n < i_v$, aber $i_n t_n > i_v t_v$ ist (i_v bzw. i_n = Intensität der Vor- bzw. Nachbelichtung, t_v bzw. t_n = Gesamtdauer der V.- bzw. N.-Bel.). Vielleicht läßt sich in diesem Sinne auch der Herschel-Effekt (Verminderung der Wirkung einer kurzen Vorbelichtung durch langdauernde Nachbestrahlung) als besonderer Fall des Clayden-Effektes deuten, was auch Trivelli tut. Versuche an photoelektrischen Ketten werden uns hoffentlich nähere Aufschlüsse geben, auch soll untersucht werden, ob beim Clayden-Effekt aktinoelektrische Wirkungen mitspielen.

Nach den vornehmlich mit Funkenlicht angestellten Versuchen des Herrn Volmer ist die Erscheinung unabhängig von der Art der Entwicklung; selbst nach primärer Fixierung tritt das Phänomen auf. An den mit Funkenlicht bestrahlten Stellen geht das Halogensilber der unentwickelten Platte bisweilen mit anderer Geschwindigkeit in Lösung, als an den übrigen Stellen. Ein Chromsäurebad direkt nach der Funkenbelichtung bedingt keine prinzipielle Änderung der Erscheinung; erfolgt das Bad aber nach der zweiten Belichtung, so erhält man keinen Clayden-Effekt. Das spricht unseres Erachtens gegen die Lüppo-Cramersche Zerstäubungstheorie.

Photographische Schichten, die an gewissen Stellen durch Kathodenstrahlen (Zehnder), Röntgenstrahlen (Luther und Uschkoff), Funkenlicht (Lüppo-Cramer), Becquerelstrahlen (Lüppo-Cramer) oder Scherung (Volmer) entwicklungsfähig gemacht sind, liefern am Tageslicht ein deutliches Bild, indem die jenen Einwirkungen ausgesetzten Stellen sich dunkler oder in anderer Nuance färben, als die anderen Teile der Schicht. Wenn auch ein Parallelismus zwischen dieser Erscheinung und dem Clayden-Effekt besteht, so zeigen nach unseren Versuchen doch Plattensorten, die am leichtesten das Clayden-Phänomen geben, keineswegs am deutlichsten die „Lichtentwicklung". Die funkenbelichteten Partien einer Schleussner-Diapositivplatte färben sich nach Lüppo-Cramer im Tageslicht rot; die Farbe ist aber nicht nur von der Natur der Schicht (Zehnder, Luther-Uschkoff) sondern nach unseren Versuchen, bei denen wir z. B. bei Perutz-Diapositivplatten blaue Funkenstreifen neben roten bekamen, auch von anderen Umständen abhängig. Es tritt auch nicht bei allen Platten die von Lüppo-Cramer beobachtete Zerstörung des „Lichtentwicklungsbildes" durch Chromsäure auf. — Wird eine Platte, die längere Zeit (bis 10 Minuten) direktem Sonnenlicht ausgesetzt war, unter einer Silhouette mit Funkenlicht bestrahlt, so tritt nach unseren Versuchen bei nachträglicher Exposition am Tageslicht die „Lichtentwicklung" doch noch ein. Im Entwickler schwärzt sich eine solche Platte am wenigsten in den funkenbelichteten Partien. Die „Lichtentwicklung" gelingt um so besser, je höher der Wassergehalt der Schicht ist. Übrigens tritt dieses Phänomen auch an einer teilweise mit gewöhnlichem Licht bestrahlten Platte auf, wenn sie in nassem Zustand dem Tageslicht ausgesetzt wird.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 3.

Untersuchungen über den roten Teil der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom.

Von

Leander Stüting.

Die Spektroskopie hat sich erst in den letzten Jahren durch die mächtigen spektroskopischen Hilfsmittel der Neuzeit außerordentlich entwickeln können. Durch die Herstellung der Rowlandschen Konkavgitter und die Hinzuziehung der photographischen Technik sind wir nunmehr imstande, die Spektren sowohl bild- wie zahlenmäßig festzuhalten und so Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren und Beziehungen zwischen verschiedenen Spektren aufzufinden. Alle diese Untersuchungen erstreckten sich bisher größtenteils nur auf den ultravioletten und sichtbaren Teil bis zu den *D*-Linien; darüber hinaus war man hauptsächlich auf okulare Messungen angewiesen, da hier die photographische Technik mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft war. So ist dann die Kenntnis des roten und ultraroten Bereiches noch eine höchst ungenügende. Nun es aber der englischen Firma Wratten & Wainright, Croydon, gelungen ist, Platten herzustellen, deren Empfindlichkeit bis 760 $\mu\mu$ reicht, ist dem Übelstande einer weiteren Unkenntnis dieses Teiles abgeholfen. Man hat nun in letzter Zeit im hiesigen physikalischen Institut damit begonnen, diese Lücke auszufüllen und die Spektra der Elemente und ihrer Verbindungen zu ergänzen und den langwelligen Teil einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Einem dankenswerten Vorschlag von Herrn Professor Kayser folgend, unternahm ich mit Hilfe dieser rotempfindlichen Platten die Untersuchung der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom, die ja bekanntlich im sichtbaren und ultravioletten Teil äußerst linienreiche Spektra liefern.

Die Aufnahmen wurden hergestellt an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 3,91 mm der Platte 10 Å.-E. kommen. Die Aufstellung dieses Gitters ist die von Abney[1]) zuerst angegebene und ihre Justierung im wesentlichen in der von

Professor Kayser[2a]) angegebenen Weise vorgenommen. Für die Aufnahmen wurden, wie schon erwähnt, Colour Sensitive Plates, Pinacyanol bothed der Firma Wratten & Wainright benutzt. Als Lichtquelle wird meist der elektrische Bogen zwischen homogenen Kohlestäben verwandt, deren untere positive ausgebohrt und mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wird. Da nun obige drei Metalle einen hohen Schmelzpunkt besitzen, so änderte ich das Verfahren insofern ab, als ich den Lichtbogen direkt zwischen den Metallen brennen ließ. Zu diesem Zwecke klemmte ich die Metallstücke — bei Nickel und Kobalt Würfel und bei Chrom ungefähr gleichgroße 2 cm lange und 1 cm breite rohe Bruchstücke — in lange U-förmig gebogene Stahlklammern und diese wieder in die Bogenlampe. Bei einer Spannung von 90 Volt und einer Stromstärke von 8 Amp. erhielt ich ein schönes helles und vor allen Dingen ruhiges Licht, welches ich oft 1—2 Stunden lang ohne Aufsicht lassen konnte, zumal die Metalle außerordentlich wenig abbrannten. War aber der Bogen einmal ausgelöscht, so war er nur schwer wieder zu entzünden, da die nichtleitende Oxydschicht nach dem Erkalten sich nicht vom Metall, ausgenommen bei Cr, abheben ließ. Ich wechselte dann einfach die Elektroden aus. Letzteres ist aber bei mir selten vorgekommen, so daß während der ganzen Expositionszeit meiner Platten, 2—3 Stunden, das Licht andauernd brannte.

Da sich auf dem roten Teil des Spektrums I. Ordnung der violette Teil des Spektrums II. Ordnung überlagert, so mußte Sorge getragen werden, daß bei den Aufnahmen des roten Teiles die Strahlen II. Ordnung absorbiert wurden. Ich benutzte daher eine Glaslinse mit Lichtfilter. Als solches diente eine etwa 1 cm dicke Schicht einer konzentrierten Kaliumbichromatlösung, die ich dicht vor dem Spalte aufstellte. Die Lösung absorbiert vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 520 $\mu\mu$, so daß man bei Anwendung dieses Lichtfilters nur das Spektrum I. Ordnung bis 1000 $\mu\mu$ untersuchen kann. Für die Eisenaufnahme als Vergleichsspektrum benutzte ich wiederum eine Glaslinse aber ohne Lichtfilter und zwar bis 650 $\mu\mu$ das Eisenspektrum I. Ordnung und erst darüber hinaus das II. Ordnung, da Glas alle kurzen Wellen bis 320 $\mu\mu$ absorbiert. Bei der Methode des Übereinanderphotographierens zweier Spektren verschiedener Ordnung treten nämlich Fehler dadurch ein, daß eine Linie II. Ordnung mit der Wellenlänge $\frac{\lambda}{2}$ nicht genau an derselben Stelle entworfen wird wie die Linie I. Ordnung von der

Wellenlänge λ, ein Fehler, der von den nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters herrührt.[2])

Zur Ausmessung der so erhaltenen Platten bediente ich mich der Methode von Professor Kayser,[2c]) die im hiesigen Institut ausschließlich Verwendung findet und auch ausführlich im I. Bande der Spektroskopie von Professor Kayser beschrieben steht. Als Normalen benutzte ich diesmal nicht die bisher üblichen von Rowland[3]) und Professor Kayser[4]) angegebenen, sondern die erst kürzlich ganz neu erschienenen von Fabry & Buisson.[5]) Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Genauigkeit der Normalen der ersteren bei weitem nicht mehr den Anforderungen genügt, wie sie bei dem heutigen Stand der Spektroskopie verlangt wird. Um aber bei einer weiteren Verbesserung dieser Normalen auch meine Messungen korrigieren zu können, gebe ich in der folgenden Tabelle die von mir benutzten Normalen von Fabry & Buisson an.

3271,003	5506,783	6230,732
3323,739	5615,658	6265,147
3370,789	5763,013	6318,029
3399,337	5892,882 Ni	6335,343
3445,155	5934,683	6393,612
3485,343	6003,039	6430,859
3513,820	6027,059	6494,994
3556,879	6065,493	
3640,391	6137,700	
3753,615	6191,569	

Gemessen wurde jedesmal zwischen zwei aufeinanderfolgenden Eisennormalen. Das Mittel aus vier Einzelmessungen war die erste Messung, in gleicher Weise wurde eine zweite Messung vorgenommen. Aus den beiden so erhaltenen Werten wurde wiederum das Mittel genommen, das dann die definitive Wellenlänge war. Ihre mittlere Abweichung habe ich dann als Fehlergrenze bezeichnet. Betrug sie mehr als 0,01 Å.-E., so wurde eine dritte und vierte Messung vorgenommen. Hinzufügen möchte ich noch, daß am Ende meiner Tabellen sich einige Wellenlängen befinden, deren Fehlergrenze 0,01 Å.-E. übersteigt. Es sind dies Messungen, die ich an einem kleinen Gitter von 1 m Krümmungsradius vorgenommen habe, da die Intensität dieser Strahlen am großen Gitter für die Empfindlichkeit der Platten schon bedeutend nachgelassen hat. Ebenso habe ich auch die Bandenköpfe von Cr nur am kleinen Gitter gemessen.

Nickel.

Von älteren Untersuchungen sind zunächst diejenigen von Kirchhoff[6]) zu erwähnen. Er untersucht das Funkenspektrum, gibt aber nur einige Hauptlinien an. Da diese Beobachtungen nach einer willkürlichen Skala angegeben waren, so mußten sie, um sie mit späteren Messungen vergleichen zu können, erst in Wellenlängen umgerechnet werden. Dieser Arbeit unterzog sich zuerst Watts.[7]) Weit besser sind daher die Bestimmungen von Thalén,[8]) da sie direkt dem Ångströmschen Wellenlängensystem angeschlossen sind. Dieselben Linien, die die beiden ersten im Funkenspektrum gefunden haben, findet dann auch Ångström[9]) im Bogenspektrum wieder. Lecoq de Boisbaudran[10]) und Ciamican[11]) lassen den Induktionsfunken nach einer Nickelsalzlösung überspringen und untersuchen das Spektrum. Während ersterer die von ihm gefundenen Linien in Wellenlängen angibt, fertigt letzterer nur eine Zeichnung des Spektrums an. Die letzten Bestimmungen von roten Nickellinien finden sich bei Cornu[12]) vor; er hat bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Sonnenspektrum einige Linien von Nickel im Bogenspektrum festgelegt. Seitdem ist hierüber nichts mehr veröffentlicht worden bis vor kurzem. Blythwood[13]) sensibilisierte sich rotempfindliche Platten und photographierte den roten Teil des Bogenspektrums verschiedener Metalle, unter anderem auch von Nickel. Die Empfindlichkeit seiner Platten reichte bis 850 $\mu\mu$. Da er aber seine prachtvollen Aufnahmen nicht ausgemessen hat und die ihnen beigefügte Skala höchst ungenau ist, so sind sie nur wenig auszuwerten. In folgender Tabelle sind nun meine Resultate mit den Messungen von Kirchhoff, Thalén, Lecoq, Ångström und Cornu zusammengestellt. Die Intensitäten *i* habe ich in der Weise bezeichnet, daß ich für die schwächste noch eben sichtbare Linie die Intensität 1 und für die stärkste die Intensität 10 genommen habe. Übrigens machen diese Angaben über die Intensitäten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie nur auf subjektiver Abschätzung beruhen.

u.	bedeutet	unscharf,
br.	„	verbreitert,
n. r.	„	nach rot,
n. v.	„	nach violett.

Funkenspektrum			Bogenspektrum					
					Stüting			
Kirchhoff	Thalén	Lecoq	Ångström	Cornu	λ	i	Fehler	Bem.
5892,2	5892,1		5892,1	5891,9	5892,882	10	—	Normalev.F.&B.
				5899,8				
					5906,455	1	0,002	u.
					23,003	1	0,006	u.
				5995,7				
				5996,8	97,544	3	0,002	u. br.
				6006,3	6007,315	5	0,005	
				6011,2	12,240	1	0,009	u.
					39,312	1	0,002	u.
					6053,689	4	0,004	u. br.
					86,331	4	0,004	u.
					95,461	1	0,002	u.
6108,2	6107,7	6108	6107,1		6108,138	8	0,003	u.
					11,024	3	0,006	u. br. n. v.
6115,7	6115,5		6115,2		16,145	6	0,002	u. br.
					16,870	1	0,003	u.
					19,758	3	0,002	u.
					28,969	6	0,001	
					30,150	5	0,005	u. br.
					33,948	1	0,002	u.
					63,343	3	0,002	u. br.
					70,503	3	0,003	u.
6175,7	6175,9		6175,9		75,400	6	0,002	u. br.
		6177			76,776	8	0,001	u. br.
					77,215	2	0,005	
					80,096	1	0,003	u.
					83,816	1	0,001	u.
					86,731	4	0,007	u.
					91,180	10	0,004	
					6204,629	5	0,001	u.
					23,343	4	0,005	u.
					30,107	3	0,009	u.
					56,386	10	0,002	br.
					58,610	3	0,004	u.
		6261			59,566	2	0,009	u.
					72,643	1	0,001	u.
		6315			6314,691	8	0,002	br.
					22,133	3	0,001	u. br.
					27,627	6	0,002	
					39,167	4	0,004	u. br.
					60,788	3	0,004	u. br.
					64,596	1	0,006	u.
					6366,443	4	0,004	u. br.
					70,395	4	0,004	u.
					78,225	6	0,002	u.
					84,678	5	0,003	u.
					6414,630	6	0,002	u.
					55,048	1	0,008	u.
					82,792	7	0,001	
					6502,265	1	0,002	u.
					32,865	4	0,004	
					76,307	1	0,004	u.
					80,196	1	0,000	u. br.

Funkenspektrum			Bogenspektrum					
					Stüting			
Kirchhoff	Thalén	Lecoq	Ångström	Cornu	λ	i	Fehler	Bem.
					86,317	6	0,003	
					92,448	2	0,001	u. br.
					98,545	3	0,003	u. br.
					6643,655	10	0,003	br.
					61,311	1	0,001	
					6767,766	9	0,003	
					72,347	5	0,002	u.
					6842,100	1	0,004	u.
					6914,563	3	0,003	u.
					7122,610	4	0,003	u. br.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, gibt Cornu zwei Bogenlinien 5899,8 und 5995,7 an. Ich habe diese beiden Linien auf meinen Platten nicht entdecken können, weshalb ich annehmen muß, daß sie irgend welchen Verunreinigungen zuzuschreiben sind.

Kobalt.

Von den älteren Messungen dieses Metalles im roten Teil sind uns nur wenige Funkenlinien bekannt und zwar größtenteils von denselben Beobachtern wie im vorhergehenden Kapitel. Das Bogenspektrum ist noch gar nicht untersucht worden. So besitzen wir von Kirchhoff,[6]) Thalén,[8]) Lecoq de Boisbaudran[10]) und Ciamician[11]) einige Bestimmungen oder Zeichnungen. Hinzu kommen hier nur noch die Messungen von Huggins,[14]) der einige Funkenlinien mehr wie die übrigen beobachtet hat. Da er seine Beobachtungen ebenfalls nur auf Grund einer willkürlichen Skala angegeben hat, so hat Watts sie zum Vergleich mit späteren Messungen wieder in Wellenlängen umgerechnet. Endlich ist dann noch eine Aufnahme von Blythwood[13]) zu erwähnen, der zum ersten Male den roten Teil des Co-Bogenspektrums photographiert. Im übrigen kann ich nur auf das vorhergehende Kapitel verweisen.

Funkenspektrum				Bogenspektrum			
				Stüting			
Kirchhoff	Huggins	Thalén	Lecoq	λ	i	Fehler	Bemerkungen
				5905,605	6	0,001	
	5915			15,536	10	0,003	br.
				16,810	4	0,008	u.
				22,327	6	0,005	
				23,059	4	0,003	u.

Funkenspektrum				Bogenspektrum			
				Stüting			
Kirchhoff	Huggins	Thalén	Lecoq	λ	i	Fehler	Bemerkungen
				5935,368	10	0,003	br.
				40,420	4	0,003	u.
				46,502	10	0,002	u. br.
				51,698	3	0,004	u.
				65,029	6	0,007	u. br.
				65,618	4	0,003	u.
				71,640	3	0,008	
				81,952	6	0,001	u.
				83,275	4	0,002	u.
	5983			84,181	8	0,002	u. br.
				84,582	4	0,000	u.
				89,531	3	0,002	
				90,378	3	0,005	br.
	5989		5987	91,871	10	0,002	br.
				93,490	3	0,007	u.
				96,840	6	0,002	br.
	6000			6000,739	8	0,001	br.
				02,438	4	0,002	u.
6002,6	6002	6003,7	6004	04,985	10	0,009	br.
				06,248	8	0,004	u. br.
				07,616	8	0,005	u. br.
				11,405	6	0,008	u.
				13,576	6	0,001	u.
				15,285	4	0,003	u. br.
				16,638	5	0,004	u.
				19,445	3	0,004	
				21,806	6	0,001	u.
				29,841	2	0,004	u.
			6041				
				49,031	10	0,006	u. br.
				58,222	6	0,002	u.
				63,068	4	0,002	
				70,608	8	0,002	u. br.
			6076				
				82,454	10	0,003	u. br.
				83,267	4	0,003	u.
	6084			86,658	10	0,005	br.
				93,136	8	0,002	br.
				98,270	3	0,001	
				6100,720	6	0,004	
				02,740	10	0,004	br.
				05,438	7	0,001	br.
				07,952	7	0,002	u. br.
				10,752	5	0,005	
	6116			16,979	10	0,009	br.
6120,9		6121,4	6119	22,205	8	0,002	u. br.
				22,697	8	0,003	u. br.
				28,258	6	0,006	u.
				29,072	7	0,001	u.
				32,393	6	0,006	u.
6143,0		6142,7		41,727	8	0,003	u. br.
				43,750	4	0,001	u.
				46,383	4	0,004	
				58,467	4	0,002	u.

Funkenspektrum				Bogenspektrum			
				Stüting			
Kirchhoff	Huggins	Thalén	Lecoq	λ	i	Fehler	Bemerkungen
				6159,993	3	0,003	u.
				62,175	10	0,001	u. br.
				63,733	4	0,004	
				66,435	6	0,001	u.
				69,026	6	0,001	u.
				69,550	7	0,001	u.
				72,372	1	0,001	u.
				75,025	5	0,001	u.
				81,014	7	0,004	u. br.
				88,969	10	0,004	br.
				93,541	6	0,006	u.
				97,786	4	0,003	u.
				6203,301	3	0,002	u.
				03,662	3	0,004	u.
				05,437	4	0,002	u.
				08,628	2	0,005	u.
				11,127	8	0,002	u. br.
				22,324	3	0,006	
				23,377	7	0,001	u.
				31,047	10	0,002	br.
				32,454	7	0,004	br.
				37,170	4	0,002	u.
				46,414	5	0,009	u.
				47,218	5	0,003	u. br.
	6247			49,545	10	0,005	br.
				53,949	4	0,001	u. br.
				56,986	3	0,001	u. br.
				57,655	10	0,003	u. br.
				61,089	2	0,004	u.
				62,812	4	0,007	u.
				65,889	3	0,007	
				71,417	7	0,002	br. n. v.
				71,898	3	0,008	u.
				73,040	10	0,002	u. br.
	6275			75,155	8	0,002	u.
				76,643	8	0,002	u.
				78,138	1	0,005	u.
				82,627	10	0,005	u. br.
				83,542	1	0,005	u.
				91,858	6	0,005	u.
	6298			96,916	4	0,002	br.
				6311,271	5	0,002	u. br. n. r.
				13,045	10	0,000	u. br.
				14,487	7	0,003	u. br. n. v.
				15,695	4	0,006	u.
				18,551	4	0,004	u.
				20,322	8	0,005	u. br.
				22,919	4	0,004	u.
				33,677	3	0,003	u.
				37,953	5	0,002	u.
				40,801	7	0,001	
				41,655	3	0,002	
	6349			47,782	10	0,007	u. br. n. v.
				51,380	7	0,007	u. br.

Funkenspektrum				Bogenspektrum			
				Stüting			
Kirchhoff	Huggins	Thalén	Lecoq	λ	i	Fehler	Bemerkungen
				6352,751	4	0,003	u.
				74,473	2	0,003	u.
				86,648	6	0,007	u. br.
				95,195	8	0,004	u. br.
				96,491	7	0,001	u.
				6407,429	4	0,004	u.
				08,376	4	0,009	u.
				17,810	10	0,007	br.
				21,746	6	0,003	u. br.
				25,109	6	0,007	u.
				29,880	8	0,007	u.
				30,347	8	0,005	u. br.
				31,075	5	0,007	u.
				39,092	10	0,004	br.
				44,730	10	0,001	
				46,938	1	0,004	u.
				49,760	8	0,002	
	6453		6448	50,233	10	0,002	br.
				51,127	7	0,004	u. br.
				54,998	8	0,005	u. br.
				55,572	6	0,002	u.
				62,546	8	0,009	br.
				63,012	4	0,006	u.
				70,098	6	0,001	u.
				71,659	8	0,005	u.
				74,516	8	0,006	u. br.
				77,897	8	0,003	u. br.
				82,807	6	0,007	u. br.
				83,305	1	0,001	u.
				90,318	8	0,002	br.
				93,756	8	0,002	br.
				96,893	8	0,002	u. br.
				98,722	6	0,001	u.
				99,630	8	0,005	br.
				6504,224	7	0,002	u. br.
				08,770	5	0,001	u. br.
				16,980	4	0,007	u. br.
				27,253	6	0,004	
				28,339	1	0,004	u.
				35,053	2	0,005	u. br.
				40,574	1	0,006	u.
				51,450	10	0,003	br.
				54,382	2	0,006	u. br.
				54,840	2	0,004	u. br.
				63,409	10	0,006	u. br.
				72,750	5	0,001	
				79,266	5	0,002	u. br.
				91,821	5	0,001	u. br.
				95,295	5	0,006	
				95,880	10	0,003	u. br.
				6617,320	8	0,005	umgek. br. n. v.
				23,758	8	0,001	br.
				34,447	10	0,005	br.
				35,078	6	0,001	u.

Funkenspektrum				Bogenspektrum			
				Stüting			
Kirchhoff	Huggins	Thalén	Lecoq	λ	i	Fehler	Bemerkungen
				6649,904	2	0,008	u. br.
				52,311	2	0,002	u. br.
				63.644	2	0,008	u. br.
				65,224	1	0,005	u. br.
				72,931	3	0,002	u. br.
				75,199	1	0,001	u.
				78,803	10	0,002	br.
				80,316	1	0,009	u. br.
				84,008	4	0,003	u. br.
				84,828	5	0,001	u.
				6703,901	2	0,001	u. br.
				07,800	10	0,002	br.
				17,674	5	0,003	u.
				58,014	2	0,004	u.
				67,303	2	0,003	u.
				71,066	10	0,006	br.
				84,815	2	0,002	u.
				6808,975	2	0,004	u. br.
				14,973	8	0,001	br.
				72,389	8	0,003	br.
				6937,799	3	0,004	u.
				7004,715	1	0,002	u.
				16,602	8	0,005	br.
				27,793	4	0,010	u.
				52,848	8	0,008	br.
				54,002	4	0,011	u.

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist der rote Teil des Co-Spektrums bedeutend linienreicher als der von Nickel und zeichnet sich besonders durch seine große Anzahl stark verbreiterter Hauptlinien aus.

Chrom.

Beim Cr-Spektrum haben wir im roten Teil ein Linien- und ein Bandenspektrum zu unterscheiden, die sowohl einzeln als auch zusammen schon früher beobachtet und auch teilweise gemessen worden sind. So beobachtet Huggins[14]) beim Funken zwischen Metallen nur ein Linienspektrum, Lecoq[10]) dagegen, indem er den Induktionsfunken in eine Chromchloridlösung überspringen läßt, ein Bandenspektrum, von dem er verschiedene Bandenköpfe angibt. Ciamician[11]) findet ebenfalls Banden, fertigt aber nur eine Zeichnung des Funkenspektrums an. Lockyer[15]) mißt bei Gelegenheit seiner spektroskopischen astrophysikalischen Untersuchungen 5 Ban-

denköpfe, gibt aber in seiner Zeichnung deren 7 an. Bei Hasselberg[16]) finden wir in seiner Abhandlung über das Cr-Bogenspektrum nur eine kurze Notiz über den roten Teil; er erklärt, oberhalb der *D*-Linien befänden sich nur einige wenige unbedeutende Linien. Hagenbach und Konen[17]) erhalten wieder im orangen und roten Teil Banden, wenn auch nur schwach angedeutet. Um so bemerkenswerter ist da wieder die Reproduktion von Blythwood,[18]) auf der man deutlich Banden und Linien bis 750 $\mu\mu$ erkennen kann.

a) Linienspektrum.

Ich lasse nun zunächst eine Tabelle des von früheren Beobachtern und von mir gemessenen Linienspektrums folgen.

Funkenspektrum		Bogenspektrum			
Huggins	*i*	Stüting			
			i	Fehler	Bemerkungen
		5902,205	4	0,001	
		6045,420	3	0,001	
		6047,676	4	0,007	
6100	1	6102,701	6	0,003	
6116	2				
		6135,835	6	0,001	br.
6157	1				
		6261,234	5	0,008	
		6313,198	4	0,001	
		27,439	5	0,001	
		30,109	10	0,003	br.
		62,894	8	0,001	
		6421,351	5	0,007	
		28,111	5	0,003	
6436	1				
6461	1				
6499	1	6501,230	6	0,001	
		16,011	5	0,002	
		29,166	5	0,001	
		37,905	6	0,003	
		72,880	5	0,004	
		80,906	4	0,001	
		94,658	5	0,003	
		97,655	4	0,007	
		6607,350	3	0,006	
		08,870	3	0,004	
		12,220	4	0,002	
		30,025	7	0,000	
		43,008	3	0,004	
		51,886	2	0,003	
6659		61,108	7	0,001	u. br.

Funkenspektrum		Bogenspektrum			
		Stüting			
Huggins	*i*		*i*	Fehler	Bemerkungen
		69,232	5	0,002	u. br.
		77,217	3	0,002	
		6701,633	3	0,007	
		15,419	4	0,004	br. n. v.
		34,149	3	0,001	u. br.
		44,667	3	0,001	u.
		46,599	3	0,001	
		51,278	3	0,004	
		57,788	3	0,004	
		62,486	3	0,003	
		89,169	3	0,004	
		6882,1	5		verschwommener breiter Streifen
		6924,6	5		"
		6978,7	5		"
		7356,4	5		"
		7400,6	5		"
		7462,7	5		"

Wie aus der Tabelle hervorgeht, gibt Huggins mehrere Linien an, die sich bei mir nicht vorfinden. Der Grund hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß diese Linien, da er ja nur das Funkenspektrum untersucht hat, überhaupt nicht im Bogen auftreten, oder sie sind durch die starken Banden verdeckt. So glaube ich auch, daß in Wirklichkeit noch mehr Bogenlinien als die von mir gemessenen vorhanden sind, die ich aber in dem Gewirr der zahllosen dichtgedrängten Bandenlinien nicht entdecken konnte. Doch auf die Banden werde ich weiter unten noch zu sprechen kommen. Am Ende obiger Tabelle habe ich zwei Gruppen von Linien etwas gesondert gestellt. Ihrem Aussehen nach zu urteilen, könnte man sie eher als nebelhafte Streifen bezeichnen, von denen ich nur die drei ersten am großen Gitter erhalten habe. Ich lasse daher nur eine Beschreibung dieser drei Streifen folgen. Bei dem ersten, bei 6882, könnte man annehmen, er bestehe aus drei ineinander übergreifenden, ganz verschwommenen Linien. Der bei 6924 läßt vielleicht auf eine verschwommene sehr verbreiterte umgekehrte Linie schließen, während der bei 6978 wahrscheinlich aus einer stärkeren und einer nach Rot liegenden schwächeren Linie, die ebenfalls beide ganz verschwommen sind und ineinander übergreifen, zusammengesetzt ist. Da sich nun jeder Streifen auf eine Breite von 2—3 Å.-E. erstreckt, so habe ich ihre Messung nur am kleinen Gitter vor-

genommen, wo sie allerdings wie je eine starke, verbreiterte Linie aussehen. Ähnliche drei Streifen habe ich bei 5275, 5298, 5328 beobachtet, aber irgend eine gesetzmäßige Beziehung unter ihnen, sei es in λ oder $\frac{1}{\lambda}$ ausgedrückt, habe ich nicht herausfinden können.

b) Bandenspektrum.

Die ersten Spuren von Banden zeigen sich bei 520 $\mu\mu$. Hier ist das Linienspektrum noch vorherrschend, so daß von einem ausgesprochenen Bandenspektrum noch wenig zu erkennen ist. Letzteres wird nun allmählich stärker, das Linienspektrum tritt immer mehr zurück und wird bald ganz von den nun stark hervortretenden Banden überdeckt. Bei 6051 und 6394 erreichen letztere ihr Intensitätsmaximum, um von da ab wieder langsam abzunehmen. Auf meinen Platten sind deutlich 5 Bandengruppen vorhanden, die aber Lecoq und Lockyer bei der von ihnen benutzten kleinen Dispersion nicht als solche erkannt, sondern nur als einfache Banden gemessen haben. Ich gebe daher zunächst ihre Messungen zusammen mit den von mir gemessenen Anfängen der Bandengruppen wieder.

Funkenspektrum	Flammenspektrum	Bogenspektrum
Lecoq	Lockyer	Stüting
—	5360	—
5566	5570	5564,5
5622	—	—
5790	5800	5794,7
6048	6040	6051,9
6393	—	6394,5
—	—	6772,3

Die Banden haben alle ihre Kante nach violett und sind nach rot abschattiert. Lockyer gibt schon 5360 einen Bandenkopf an. Ich habe dort aber keinen entdecken können, da, wie schon gesagt, an der Stelle bei mir noch das Liniensprektrum vorherrschend ist, die Banden dagegen nur eben angedeutet sind. Ferner gibt Lecoq bei 5692 einen Bandenknopf an, dessen Vorhandensein ich aber stark bezweifle. An einem Spektroskop oder Gitter mit kleiner Dispersion mag es wohl bei flüchtiger Betrachtung den Anschein

erwecken, dort liege ein Bandenkopf. In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall. Es ist das nur eine Häufungsstelle von Bandenlinien, die ja oft genug zu einer irrigen Ansicht führt. Ebenso könnte man auch bei 5857, 6167, 6230, 6452 und 6830 Bandenköpfe vermuten Ich halte sie aber alle für Häufungsstellen. Die letzte deutlich sichtbare Bandengruppe habe ich bei 6772 gemessen, obwohl sich die Banden noch weiter, wenn auch sehr schwach, verfolgen lassen. Die letzten Spuren von Banden findet Blythwood auf seinen selbst sensibilisierten Platten bei 730 $\mu\mu$. Ich habe sie nicht mehr erhalten können, da die von mir benutzten Platten für diese Strahlen schon zu unempfindlich waren.

Von den fünf Bandengruppen habe ich bei dreien je vier Bandenköpfe ganz gut messen können und zwar die folgenden:

λ	Diff.	λ	Diff.	λ	Diff.
6051,9		6394,5		6772,3	
	3,1		3,4		3,4
55,0		97,9		75,7	
	3,5		3,6		3,8
58,5		6401,5		79,5	
	6,3		5,7		6,0
64,8		07,2		85,5	

Die Banden sind alle aufgelöst. Da nun von jedem Bandenkopf mehrere Linienserien ausgehen, die Bandenköpfe sich aber in ganz kleinem Abstand aufeinanderfolgen, so entsteht bei der Übereinanderlagerung ein Gewirr feiner dichtgedrängter Linien, in dem es rein unmöglich ist, auch nur eine einzige Linienserie herauszufinden. Dazu kommt noch, daß sich das Ende einer Bandengruppe über den Anfang der nächstfolgenden lagert, wodurch selbst die Anfänge der einzelnen Banden sehr undeutlich werden. Eine genauere Untersuchung der Struktur der Banden und somit eine Prüfung des I. und II. Deslandresschen Gesetzes[18]) war mir daher leider unmöglich. Ebenso war es auch mit dem III. Deslandresschen Gesetz, da die Anzahl der von mir gemessenen Bandenköpfe zu gering ist. Immerhin aber glaube ich, daß, wie aus voriger Tabelle ersichtlich, diese drei Bandengruppen vollkommen gleichmäßig aufgebaut sind. Die Übereinstimmung ist zwar nur eine angenäherte, da ihre Bestimmung aus oben angegebenem Grunde nicht genau erfolgen konnte. Dasselbe vermute ich auch bei den beiden

ersten Bandengruppen, die, wenn ich sie mit den anderen zur Deckung brachte, ähnliches Aussehen in ihrem Aufbau zeigten.

Zum Schlusse handelt es sich noch um die Frage, ob die Banden dem Metall selbst oder seinem Oxyd angehören. Angaben hierüber habe ich in der Literatur nicht gefunden. Ich habe einmal bei meinen Versuchen eine Aufnahme gemacht, indem ich Chromoxydhydrat im Kohlebogen verdampfte, und erhielt hierbei im roten Teile ein reines Bandenspektrum mit einigen Linien, die ich aber mit Cr-Linien nicht identifizieren konnte und daher nur von Verunreinigungen herrührten. Es blieb somit nur das Bandenspektrum. Genau dasselbe Bandenspektrum habe ich dann auch im Bogen zwischen metallischem Chrom erhalten, nur daß hierbei noch das Linienspektrum hinzutrat. Ähnliche Versuche sind ja schon oft gemacht worden, und man könnte daher annehmen, es seien Oxydbanden und keine Metallbanden. Zwingend ist aber diese Annahme nicht. Bei der hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens werden alle Verbindungen dissoziiert, und man sucht den Grund, warum einmal das Banden- und Linienspektrum, das andere Mal nur das Bandenspektrum auftritt, durch die verschiedene Dampfdichte zu erklären. Beim Bogen zwischen Metallen sind nur Metalldämpfe, also große Dampfdichte, vorhanden, während beim Verdampfen von Verbindungen, hier Chromoxydhydrat, die Metalldämpfe noch mit Sauerstoff und Wasserstoff vermischt sind, mithin nur geringere Dampfdichte des Metalles vorhanden ist. Ein definitives Urteil, ob die Banden dem Metall oder seinem Oxyd zuzuschreiben sind, habe ich daher nicht fällen können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverdienten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kayser für sein stets gütiges Entgegenkommen und für die freundlichen Ratschläge, die er mir jederzeit hat zuteil werden lassen, hiermit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschrift f. wiss. Photogr. **I.** 325—342. 1903.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 1900. a) § 445—448. b) § 428. c) § 567.

3) H. A. Rowland, A preliminary table of solar-spectrum wave-lengths. Chicago 1896.

4) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys. (4.) **3.** 195. 1900.

5) Buisson et Ch. Fabry, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopique. Comptes Rendus. **144.** 1155—1157. 1907.

6) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abhandl. d. Berl. Akad. 63—93. 1861.

7) W. M. Watts, Index of Spectra. Manchester, Abel Heywood & Son. 1889.

8) R. Thalén: Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Acta soc. scien. Upsal. (2) **VI.** 21—38.

9) J. A. Ångström, Recherches sur le spectre solaire. Upsal. 1868.

10) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Texte et Atlas. Paris 1874.

11) G. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wiener Berichte. **76.** II. 499—517. 1877.

12) A. Cornu, Spectre normal du soleil. Paris 1881.

13) Lord Blythwood and A. Scoble, Photographs of certain arc spectra from λ5800-λ8500. Astrophys. Journal. **XXIV.** 125—193. 1906.

14) W. Huggins, Über die Spektra einiger chemischen Elemente. Philosophical Transactions **154.** II. 139—160. 1864.

15) J. N. Lockyer, Proceedings of the Royal Society of London. **XLIII.** 118—121. 1888.

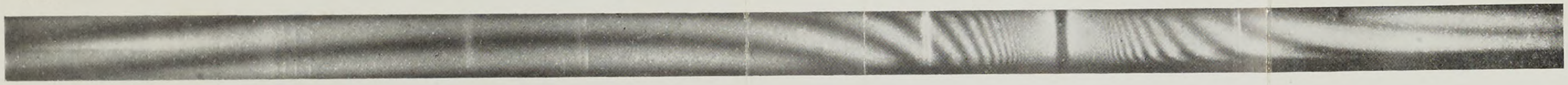
16) B. Hasselberg, Spektrum des Chroms. Kgl. Sv. Vet. Ak. Handl. **26.** 1894.

17) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente. Jena, Fischer. 1905.

18) H. Deslandres, Spectre du pôle negatif de l'azote. Loi génerale de répartition des raies dans les spectres de bandes. Comptes Rendus. **103.** 375—379. 1886.

Na

Violett Rot

1 

Na

Rot Violett

2 

Li

Violett Rot

3 

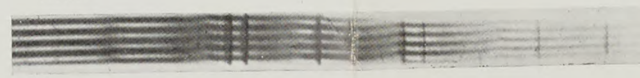
Sr Linien

Rot Violett

4 

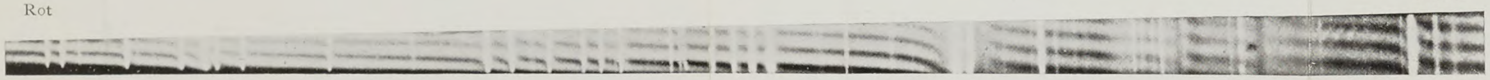
Sr Banden

Violett Rot

5 

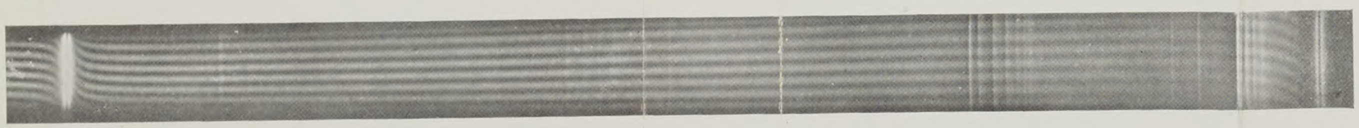
Ba

Rot Violett

6 

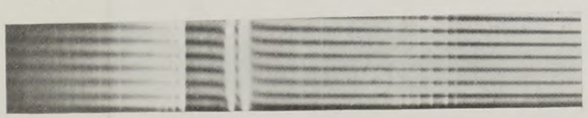
Tl

Rot Violett

7 

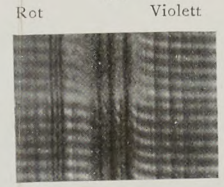
Al

Violett Rot

8 

Cr

Rot Violett

9 

Hermann Geisler.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen.

Von

Hermann Geisler.

Mit 4 Figuren und 1 Tafel.

Zweck der Arbeit.

Wesentlicher Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes über Emission und Absorption auf die Spektren glühender Dämpfe im elektrischen Bogen zu untersuchen.

Das Kirchhoffsche Gesetz besagt bekanntlich, daß jede Substanz die Farbe, welche sie stark emittiert, auch stark absorbiert und daß bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis von Emission und Absorption dieser Farbe für alle Körper konstant und zwar gleich der Strahlung des absolut schwarzen Körpers für diese Temperatur und Farbe ist. Dieses Gesetz gilt für alle Körper, feste, flüssige und gasförmige.

Doch ist es unter einer wesentlichen Beschränkung aufgestellt, daß wir es nämlich hierbei nur mit reiner Wärmestrahlung zu tun haben. Es verlangt, daß die Emission ausschließlich auf Kosten von Wärme geschieht und entsprechend die absorbierte Strahlung nur in Wärme verwandelt wird.

Ob nun diese Bedingung bei der Emission und Absorption der Dämpfe im galvanischen Bogen erfüllt ist, wissen wir nicht. Viele Versuche[1]) gestatten die Vermutung, daß die Strahlung des Bogens in vielen Fällen nicht allein auf direkter Wirkung der Temperatur beruht, sondern daß an der Strahlung Lumineszenzwirkungen mitbeteiligt sind, wobei etwa die bei chemischen Prozessen frei werdende Energie zum Teil direkt in Lichtschwingungen verwandelt wird.

Daher ist eine Untersuchung über die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes auf die Strahlung des galvanischen Bogens von besonderem Interesse.

Die Tatsachen und Versuche, die bisher zur Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes für glühende Dämpfe vorliegen, geben nur eine unvollkommene qualitative Bestätigung des Gesetzes. Man benutzte naturgemäß die Umkehrungserscheinungen der Spektrallinien. Die

Bedingung für die Umkehrung einer Linie ist bekanntlich die, daß für die Substanz, deren Strahlung absorbiert wird, die Emission E' größer ist als für den Dampf $\frac{E}{A}$.

Das Sonnenspektrum liefert uns zwar in den Frauenhoferschen Linien den Beweis für ungemein zahlreiche Umkehrungserscheinungen. Aber das Kirchhoffsche Gesetz verlangt, daß sämtliche Linien umgekehrt werden, und das ist keineswegs der Fall. Manche sogar stärkere Linien eines in der Sonne zweifellos vorhandenen Elementes fehlen unter den Fraunhoferschen Linien, während schwächere vorhanden sind. Dieser Beweis bleibt deshalb mangelhaft, weil wir die Emission bei unseren irdischen Verdampfungsquellen nicht mit der Absorption der Dämpfe auf der Sonne vergleichen dürfen, wo andere Bedingungen, vor allem höhere Temperatur, herrschen.

Man mußte also Versuche im Laboratorium anstellen, um Emission und Absorption unter gleichen Bedingungen miteinander vergleichen zu können. Hier sind vor allem die eingehenden Arbeiten von Lockyer, Liveing und Dewar zu nennen. Auch in diesen Untersuchungen ist es nur gelungen, eine beschränkte Anzahl von Emissionslinien eines Dampfes bei Durchstrahlung mit einer Lichtquelle von höherer Temperatur dunkel zu erhalten.

Die Methode der Selbstumkehrung einer Linie versagt ebenfalls schnell, da sich hierbei nur die sogenannten „langen Linien" von Lockyer umkehren, nämlich diejenigen, welche auch von der kühleren und dünneren Hülle des Dampfes emittiert werden. Die „kurzen Linien", welche die Hülle gar nicht oder nur sehr schwach emittiert, kehren sich nicht um. Hemmend wirkt bei der Erkennung der Selbstumkehrung noch die mangelnde auflösende Kraft unserer Gitter, die sehr feine Absorptionsstreifen in der Mitte einer Linie nicht erkennen läßt.

Wir müssen uns daher nach anderen Hilfsmitteln umsehen, um die Absorption einer Emissionslinie nachzuweisen. Als ein solches bietet sich uns die anomale Dispersion dar. Aus Experiment und Theorie wissen wir, daß Absorption und anomale Dispersion stets miteinander verbunden auftreten. Haben wir also an einer Linie anomale Dispersion nachweisen können, so ist damit auch ihre Absorption gezeigt.

Wie man nun aus den auf Seite 20 ff. gegebenen Tabellen meiner Resultate ersieht, ist es mir in der Tat gelungen, an den

Linien und Banden der Metalldämpfe im elektrischen Bogen in weitgehendem Maße anomale Dispersion nachzuweisen. Und zwar sind alle Intensitätsgrade der anomalen Dispersion von den stärksten bis zu den verschwindenden vertreten. Ich kann daher den Schluß ziehen, daß die Spektrallinien sich durch die Eigenschaft der anomalen Dispersion nicht qualitativ, sondern nur quantitativ unterscheiden und daß unter geeigneten Versuchsbedingungen immer mehr und schließlich alle Linien das Phänomen der anomalen Dispersion zeigen werden. Auch auf meinen photographischen Platten tauchten bei günstigeren Versuchsbedingungen immer mehr Linien mit anomaler Dispersion auf und Andeutungen davon glaube ich bei vielen weiteren nicht genannten Linien wahrgenommen zu haben. Eine Anzahl weniger eingehend untersuchter Metalle läßt noch weitere Resultate erwarten.

Damit ist aber eine weitgehende qualitative Bestätigung des Kirchhoffschen Gesetzes gegeben.

Was die quantitative Gültigkeit des Gesetzes angeht, so zeigten die stärksten Linien im allgemeinen auch stärkste Anomalie. Vielleicht läßt sich eine Feststellung des Verhältnisses von Emission und Absorption bei den Linien ermöglichen durch Bestimmungen ihrer Helligkeit und Aufnahme der Photogramme der anscheinend hyperbolischen Ausbiegungskurven der von mir benutzten Interferenzfransen.

Doch habe ich Anzeichen dafür, daß das Intensitätsverhältnis der anomalen Dispersion für die Linien untereinander nicht konstant bleibt, daß man also die Anomalien sogar von Linien, die sich auf derselben photographischen Platte befinden, nicht quantitativ miteinander vergleichen darf. Für das Verhältnis von Linien zu Banden ist das sicher ausgeschlossen. Das hieße mit anderen Worten, daß man bei den Metalldämpfen überhaupt nicht von einer Dampfdichte schlechthin sprechen darf, sondern nur von einem mehr oder minder starken Hervortreten der einzelnen Emissionszentren. Damit wären quantitative Feststellungen über das Kirchhoffsche Gesetz nicht möglich. Übrigens ist in der Spektralanalyse ja bekannt, daß in einem Spektrum das Intensitätsverhältnis der Linien untereinander nicht konstant bleibt und daß die Entstehungsbedingungen der Linien und Banden voneinander unabhängig sind, indem ein stärkeres Hervortreten der einen durchaus nicht ein solches der anderen zur Folge hat.

Bevor ich nun zu meinen Versuchen übergehe, will ich in einigen Worten die Literatur über die anomale Dispersion streifen.

Literatur.

Über die anomale Dispersion des Lichtes sind viele Abhandlungen veröffentlicht worden, seit Kundt seine wichtigen und mühsam gewonnenen experimentellen Ergebnisse bekannt gab und die theoretischen Untersuchungen von Sellmeier und von v. Helmholtz unsere Kenntnis vom inneren Bau der Körper wesentlich förderten.

Besonders in den letzten Jahren lenkt die anomale Dispersion des Lichtes, insbesondere die in Metalldämpfen, wieder die Blicke der Physiker auf sich, seit vor allem Julius sie in höchst geistreicher Weise auf die Himmelsspektroskopie anwandte. Ich erinnere nur an die Erklärung der Protuberanzen und Sonnenflecke. Auch zur experimentellen Klärung dieser Verhältnisse soll die vorliegende Arbeit etwas beitragen, indem sie die anomale Dispersion des Lichtes an den Spektrallinien der Elemente in weitestem Umfange nachweist.

Für die Versuche über die anomale Dispersion von Dämpfen wurde bisher zumeist die von Kundt angegebene Methode der gekreuzten Prismen angewandt, wobei das eine Prisma von der prismatisch geformten Verdampfungsflamme gebildet wurde.

Zuerst wies Kundt beim Natriumdampf und dann Winkelmann beim Kaliumdampf die anomale Dispersion qualitativ nach. H. Becquerel führte die ersten quantitativen Messungen der anomalen Dispersion beim Natriumdampf aus.

Und seit diesen Untersuchungen ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, welche erstens das Auftreten der anomalen Dispersion an vielen Linien von Metalldämpfen nachwiesen und zweitens einen Einblick in die dabei auftretenden quantitativen Verhältnisse zu gewinnen suchten. Hierbei will ich die jüngst erschienene Arbeit von Franz Schön nennen.

Die bisher besten Resultate hat vor kurzem Puccianti erhalten, der mit seiner geistreichen Interferenzmethode vorzügliche Photographien von Natrium, den Erdalkalien, Magnesium und Eisen hergestellt und an zusammen etwa 110 Linien und mehreren Banden dieser Elemente anomale Dispersion gefunden hat.

Die Tabellen meiner Resultate gestatten zugleich eine Übersicht über die Resultate meiner Vorgänger in ihrer Gesamtheit.

Ich lasse die Literaturübersicht folgen.

Literaturverzeichnis.

1860. E. Kummer, Über atmosphärische Strahlenbrechung. Monatsber. der Berl. Akad. 1860, S. 405.

1880. A. Kundt, Über anomale Dispersion im glühenden Natriumdampf. Wied. Annalen 10, S. 321.

1887. A. Winkelmann, Notiz zur anomalen Dispersion glühender Metalldämpfe. Wied. Annalen 32, S. 439.

1891. H. Seeliger, Notiz über die Strahlenbrechung in der Atmosphäre. Sitz.-Ber. der Münchener Akademie 21, S. 239.

— H. Seeliger, Über die Extinktion des Lichtes in der Atmosphäre. Ebendort. S. 247.

— A. Schmidt, Die Strahlenbrechung auf der Sonne, ein geom. Beitrag zur Sonnenphysik. Stuttgart, J. B. Metzler.

1893. H. Seeliger, Bemerkung über Strahlenbrechungen. Astron. Nachr. 133, S. 311.

— O. Knopf, Die Schmidtsche Sonnentheorie. Jena, B. Vopelius.

1895. A. Schmidt, Erklärung der Sonnenprotuberanzen als Wirkungen der Refraktion in einer hochverdünnten Atmosphäre der Sonne. Sirius 23, S. 97.

— A. Schmidt, Zur Verteidigung der Schmidtschen Sonnentheorie gegen Egon v. Oppolzer. Sirius 23, S. 217.

1898. H. Becquerel, Sur la dispersion anomale et le pouvoir rotatoire magnétique de certaines vapeurs incandescentes. Compt. Rend. 127, S. 899.

— H. Becquerel, Sur la dispersion anomale de la vapeur de sodium incandescente, et sur quelques conséquences de ce phénomène. Compt. Rend. 128, S. 145.

1901. W. H. Julius, Sonnenphänomene als Folgen anomaler Dispersion des Lichtes betrachtet. Astr. Nachr. 153, S. 433, Phys. Z. S. 2, S. 348, 357.

— R. W. Wood, On the production of a bright-line spectrum by anomalous dispersion, and its application to the „Flash-Spectrum". Phil. Mag. 6 (I), S. 551.

— H. Ebert, Die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe und ihr Einfluß auf Phänomene der Sonnenoberfläche. Astr. Nachr. 155, S. 177.

— J. Wilsing, Über die Bedeutung der anomalen Dispersion des Lichtes für die Theorie der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen. Astr. Nachr. 156, S. 225.

— R. W. Wood, The anomalous dispersion of sodium vapour. Proc. R. Soc. 69, S. 157.

— W. H. Julius, Note on the anomalous dispersion of sodium vapour. Proc. R. Soc. 69, S. 479.

— W. H. Julius, Über die Doppellinien im Spektrum der Chromosphäre und ihre Erklärung aus der anomalen Dispersion des Photosphärenlichtes. Phys. Z. S. 3, S. 154.

— H. Ebert, Über die Spektra der neuen Sterne. Sitz.-Ber. der Münchener Akad. 31, S. 365.

— W. Michelson, On Doppler's principle. Ap. J. 13, S. 192.

1902. W. H. Julius, Le rayon vert. Arch. Néerl. (2) 6, S. 385.

— R. W. Wood, Die anomale Dispersion von Natriumdampf. Phys. Z. S. 3, S. 230.

— A. Schmidt, Über die Doppellinien im Spektrum der Chromosphäre. Phys. Z. S. 3, S. 259.

1902. J. Fényi, Protuberanzen beobachtet in den Jahren 1888, 1889, 1890 am Haynald-Observatorium, Kalocsa. Publikationen d. Hayn. Observ. 8.
— W. H. Julius, Eine Hypothese über die Natur der Sonnenprotuberanzen. Phys. Z. S. 4, S. 85.
— W. H. Julius, Erwiderung auf Bedenken, welche gegen die Anwendung der anomalen Dispersion zur Erklärung der Chromosphäre geäußert worden sind. Astr. Nachr. 160, S. 139; Phys. Z. S. 4, S. 132.
— E. Pringsheim. Arch. der Math. und Phys. (3) 4, S. 316—330.
1903. W. H. Julius, Pecularities and changes of Fraunhofer lines interpreted as consequences of anomalous dispersion of sunlight in the Corona. Arch. Néerl. 8, S. 374; Ap. J. 18, S. 50.
— W. H. Julius, On maxima and minima of intensity sometimes observed within the shading of strongly widened spectral lines. Arch. Néerl. 8, S. 390.
— O. Lummer und E. Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase. Phys. Z. S. 4, S. 430.
— W. H. Julius, The periodicity of solar phenomena and the corresponding periodicity in the variations of meteorological and earth-magnetic elements, explained by the dispersion of light. Arch. Néerl. 9, S. 211.
— H. Ebert, Die anomale Dispersion der Metalldämpfe. Phys. Z. S. 4, S. 473.
— H. Ebert, Die anomale Dispersion und die Sonnenphänomene. Astr. Nachr. 162, S. 193.
— H. Ebert, Über die Spektren der neuen Sterne. Astr. Nachr. 164, S. 65.
— A. Schmidt, Konsequenzen des Lambertschen Strahlungsgesetzes. Phys. Z. S. 4, S. 453.
1904. L. Puccianti, Metodo interferenziale per lo studio della dispersione anomala nei vapori. Spett. Ital. 33, S. 133.
— H. Ebert, Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen. Boltzmann-Festschr., S. 448.
— H. Scheering, W. H. Julius, Le rayon vert, Besprechung. Phys. Z. S. 6, S. 24.
1905. W. H. Julius, Dispersion bands in absorption spectra. Ap. J. 21, S. 271; Arch. Néerl. 10, S. 90.
— W. H. Julius, Spectroheliographic results explained by anomalous dispersion. Ap. J. 21, S. 278.
— W. H. Julius, Dispersion bands in the spectra of δ-Orionis and Nova Persei. Ap. J. 21, S. 286; Arch. Néerl. 10, S. 106.
— L. Puccianti, Alcune osservazioni critiche ed esperienze nuove relative ai fondamenti della spettroscopia celeste. Nuovo Cimento (5) 9, S. 303.
— W. H. Julius, Das ungleichmäßige Strahlungsfeld und die Dispersionsbanden. Phys. Z. S. 6, S. 239.
— L. Puccianti, Esperienze sulla dispersione anomala dei vapori metallici nell'arco elettrico alternativo, che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento. Spett. Ital. 35, S. 47.
— W. H. Julius, Arbitrary distribution of light in dispersion bands, and its bearing on spectroscopy and astrophysics. Ap. J. 25, S. 95.
— Bericht über die Versammlung der Astronomischen Gesellschaft zu Jena. V. J. S. 41, S. 217.

1907. G. E. Hale and W. S. Adams, Second paper on the cause of the characteristic phenomena of Sun-spot spectra. Ap. J. 25, S. 75.
— J. Hartmann, Die Doppellinien im Flash-Spektrum. Astr. Nachr. 174, S. 353; Phys. Z. S. 8, S. 379.
— G. E. Hale and W. S. Adams, A photographic comparison of the spectra of the limb and the center of the Sun. Ap. J. 25, S. 300.
— Franz Schön, Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen. Jenaer Dissertation.
— J. Hartmann, Über die Erklärung astrophysikalischer Beobachtungen durch anomale Dispersion. Astr. Nachr. 175, S. 341—368.
1908. H. Erfle, Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe. Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, X. Jahrgang, Nr. 3.

Benutzte Methode und Versuchsanordnung.

In der vorliegenden Arbeit benutzte ich im wesentlichen die Methode von Puccianti, die sich bei einiger Übung außerordentlich empfindlich gestalten läßt.

Die angewandte Methode besteht in dem kombinierten Gebrauch eines Jaminschen Interferenzrefraktors und eines Spektroskops oder Gitters.

Das Licht eines elektrischen Kohlebogens K_1 (s. Fig. 1) oder, wenn möglich, das Sonnenlicht eines Heliostaten wird durch eine

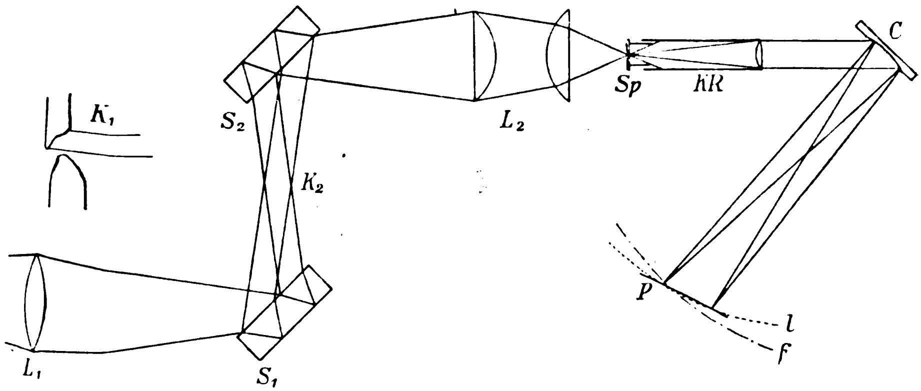


Fig. 1.

Linse L_1 konvergent gemacht und durch die Platten S_1 und S_2 eines Jaminschen Interferenzrefraktors gesandt. Den Bildpunkt K_2 von K_1 legt man zwischen die beiden Platten.

Beim Austritt aus der zweiten Platte wird das Licht durch ein

Linsensystem L_2 auf den Spalt *Sp* des Kollimatorrohres *KR* konzentriert. Aus diesem tritt das Licht parallel aus und fällt auf das Konkavgitter *C*, das sein Beugungsspektrum auf der Kurve *l* entwirft.

Als Liohtquelle K_1 brannte ich einen elektrischen Bogen mit 72 oder 90 Volt und etwa 20—25 Amp. Dicke, Höhe und Länge der Jaminschen Platten betrugen bezüglich 3, 3,3 und 8 cm. Ich hatte sie auf den Rückseiten sorgfältig versilbert,[2]) um Lichtverluste nach außen zu vermeiden. Beide standen auf einer Marmorplatte, so daß ihre gegenseitige Lage durch Erschütterungen nicht leicht verändert werden konnte. Die Platte S_1 konnte vermöge geeigneter Justiervorrichtungen um ihre Horizontal- und Vertikalachse beliebig gedreht werden. *C* war eins der vorzüglichen Konkavgitter des Bonner Physikalischen Instituts, mit 1 m Krümmungsradius und 14400 Furchen pro inch. Es war gegen störendes Licht sorgfältig geschützt.

Betrachten wir das Spektrum *l* zunächst durch eine Lupe.

Hat man die Platten S_1 und S_2 annähernd parallel gestellt, so sieht man alsbald im Spektrum Interferenzfransen, die man durch Drehen der Platte S_1 beliebig breit und schmal, vertikal und horizontal einstellen kann. Für meine Versuche benutzte ich horizontale Stellung der Fransen.

Um horizontale Fransen zu erhalten, ist es nötig, das Licht parallel auf das Konkavgitter fallen zu lassen. Bei nicht parallel einfallendem Licht würde der Astigmatismus des Konkavgitters, ausgenommen für einen einzigen Punkt vor dem Spalt,[3]) zwar eine Bildung vertikaler Fransen gestatten, dagegen zur gegenseitigen Überlagerung der horizontalen Fransen führen.

Für die Versuche ist es erforderlich, die Fransen an derselben Stelle scharf zu erhalten, an der die Spektrallinien es sind. Dies ist dann der Fall, wenn ich die reellen Fransen scharf auf den Spalt entwerfe.

Die Fransen bilden sich nun in der Brennebene von L_2.[4]) In diese habe ich also den Spalt zu bringen, um Linien und Fransen gleichzeitig scharf zu erhalten.

Andererseits ist es jedoch wünschenswert, den Spalt in den Bildpunkt von K_2 zu bringen, um ihn möglichst punktförmig zu beleuchten und so für den entstehenden schmalen Spektralstreifen große Lichtintensität zu erreichen. Auf die Höhe des Streifens kommt es nicht an.

Diese beiden widerstrebenden Forderungen werden am ehesten durch ein Linsensystem L_2 von sehr kurzer Brennweite erfüllt, da für dieses das Bild von K_2 nahezu mit dem Brennpunkte von L_2 zusammenfällt und das Bild von K_2 sehr klein wird. Ich wählte als Linsensystem L_2 zwei Linsen von 12 und 14 cm Brennweite, die gegeneinander verschoben werden konnten. Freilich muß man mit der Wahl kurzer Brennweite von L_2 wieder Lichtverlust an den Wänden des Kollimatorrohres in Kauf nehmen.

In Wirklichkeit sind auch jetzt noch nicht die Interferenzfransen auf der ganzen Kurve l scharf, sondern auf einer andern Kurve f, die erstere schneidet. Den Schnittpunkt kann ich auf l durch Verschieben der ersten Linse von L_2 beliebig verlegen.

So ist immer nur ein verhältnismäßig kleiner Spektralbereich für genaue Beobachtungen und Aufnahmen brauchbar.

Die Fransen verengen sich auf f von Rot nach Violett, weil der sie trennende Zwischenraum in jeder Gegend des Spektrums der Wellenlänge proportional ist.

Auf meinen Aufnahmen jedoch ist das Umgekehrte der Fall, da ich die photographische Platte auf die Kurve l der Spektrallinien einstelle. So verengen sich am roten Ende die Fransen noch weiter, bis sie die Platte erreicht haben, wobei sie zugleich unschärfer werden; am violetten Ende fängt die Platte sie auf, bevor sie sich ganz scharf gebildet haben.

Der zu untersuchende Dampf kommt in Form eines elektrischen Bogens in den Weg des einen der interferierenden Bündel. Die Bogenlampe wurde durch einen Ausschnitt in der Marmorplatte zwischen die Jaminschen Platten eingeführt. Damit die Eigenemission des Bogens weniger stört, stellt man ihn in dem Bündel auf, das noch die Reflexion an der Vorderfläche des zweiten Spiegels durchmachen muß. Auf diese Weise kommt sein Eigenlicht geschwächter auf den Spalt, als wenn er sich im andern Bündel befindet.

Wir stellen den Bogen genau in dem Bilde K_2 von K_1 auf, damit möglichst alle Strahlen, die in den Spalt gelangen, den Dampfbogen passiert haben.

Das Dazwischentreten des Dampfes verursacht eine Verschiebung der Fransen, die für jede Wellenlänge proportional der Verzögerung ist, die der Dampf dem ihn durchsetzenden Strahle erteilt, also proportional der betreffenden Dampfdichte oder der brechenden

Kraft $n^2 - 1$, wo n der Brechungsexponent des Dampfes für jene Wellenlänge ist.

In der Nachbarschaft der Linien, die von anomaler Dispersion begleitet sind, wächst der Brechungsexponent auf der roten und fällt auf der violetten Seite; und dies um so stärker, je mehr wir uns der Linie nähern. Es tritt also im Dampfbogen für die jenen Linien benachbarten Lichtstrahlen eine immer wachsende Verzögerung bzw. Beschleunigung ein. Das bewirkt aber, daß sich die Interferenzfransen in einem mit der Annäherung an jene Linien wachsenden Maße verschieben, sich also jenen Linien asymptotisch nähern, und zwar auf beiden Seiten der Linie in entgegengesetztem Sinne. Nachstehende Figur veranschaulicht dies.

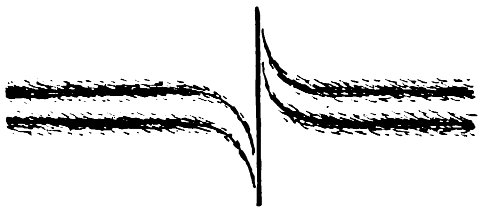


Fig. 2.

Diese Krümmung der Fransen an den verschiedenen Linien kann man dann als Kennzeichen und Maß der anomalen Dispersion nehmen.

Es sei übrigens bemerkt, daß nach Einführung des Dampfbogens die horizontalen Fransen nur deshalb erhalten bleiben, weil der Dampf ein verhältnismäßig dünnes Medium ist, und weil wir vermöge des Spaltes einen schmalen vertikalen Ausschnitt aus dem Dampfe herstellen.

Ohne Anwendung eines Spaltes würden die zum Gitter gelangenden Strahlen sämtlich verschieden lange und verschieden dichte Dampfstrecken durchlaufen haben und keine horizontalen Fransen mehr geben. Benutzen wir aber einen Spalt, so können wir annehmen, daß die ihn passierenden Strahlen wenigstens in horizontaler Richtung gleich lange und gleich dichte Wege im Dampfbogen zurückgelegt haben. Die noch vorhandene Verschiedenheit der Dampfstrecken in vertikaler Richtung bedingt verschieden starke Fransenbiegung längs einer Linie. So konnte ich häufig die Dichte der Dämpfe in verschiedenen Teilen des Bogens erkennen.

Die schwierigste Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, von

den zu untersuchenden Erscheinungen photographische Aufnahmen herzustellen. Da der Dampfbogen kein starres Gebilde ist, so tanzen die Fransen fortwährend auf und nieder. Und haben sie sich während der Exposition um nur eine Fransenbreite verschoben, so ist die Aufnahme verdorben. Ich mußte also möglichst kurze Momentaufnahmen machen.

Hierfür mußte ich vor allem möglichst große Lichtstärke des Spektrums anstreben. Meinem Vorgänger Puccianti gegenüber war ich dabei insofern im Nachteil, als meine Bogenlampe K_1 schwerlich mit der Lichtfülle der italienischen Sonne, die dieser benutzte, wetteifern konnte, er auch meist mit einem lichtstarken Spektrographen arbeitete, während ich ein Konkavgitter benutzte.

Zunächst achtete ich sorgfältig darauf, daß der positive Krater meiner Lichtquelle sein Licht stets nach der Linse L_1 zu warf, wie die Figur es zeigt.

Bei der Wahl der Brennweite der Linse L_1 und ihres Abstandes von K_1 war von vornherein eine Einschränkung gegeben durch die Forderung, daß das Bild K_2 von K_1 zwischen den Interferenzplatten sehr klein sein mußte. Es durfte nur gerade so hoch sein wie der Verdampfungsbogen, den ich zur Erzielung möglichster Dampfdichte auf nur 2—3 mm Länge spannte. Lichtstrahlen, die den Bogen nicht passiert hatten, waren für meine Zwecke nutzlos.

Je kleiner nun die Brennweite von L_1 war, um so näher konnte ich bei dieser konstant vorgelegten Bildgröße K_2 an die Lichtquelle K_1 herangehen, um so mehr Licht konnte ich fassen.

Ich verminderte die Brennweite solange, bis wegen des immer steiler werdenden Lichtkegels ein Lichtverlust dadurch entstand, daß Licht an den Interferenzplatten vorbeiging. Denn die Platten waren nur von beschränkter Höhe und Länge. Auch durfte ich mit ihrer gegenseitigen Entfernung nicht unter ein gewisses Maß heruntergehen, damit nicht die Hitze des Dampfbogens ein Zerspringen der Platten oder durch deren zu große und ungleichmäßige Erwärmung mangelhafte Fransenbildung herbeiführte. Zudem wurden die Platten bei zu geringem Abstand schnell mit Dampf beschlagen oder mit dem Verdampfungsmaterial bespritzt.

Das Linsensystem L_2 stand dicht hinter der Platte S_2, um den ganzen Lichtkegel aufzufangen und auf den Spalt zu konzentrieren.

Von einem anfänglich gebrauchten Plangitter endlich ging ich bald zum Konkavgitter über, um noch den Lichtverlust am Objektiv zu vermeiden.

Photographiert wurde auf die vorzüglichen rotempfindlichen Platten der Firma Wratten und Wainright in Croydon in England, die in einer Pinacyanolfarbstofflösung gebadet sind. Entwickelt wurde etwa 10 Minuten mit Agfa-Glycin oder mit Agfa-Orthol und in vollkommener Dunkelheit, fixiert mit Natriumthiosulfat.

Als Format der photographischen Platten wählte ich 6×9 cm. Ich schmiegte sie demjenigen Spektralbereich der Kurve l, den ich jeweils aufnehmen wollte, am engsten an; dorthin stellte ich auch die Fransen scharf ein.

Für das gute Gelingen der Photographien war es erforderlich, denjenigen Zeitpunkt zur Exposition abzuwarten, in dem der Bogen die günstigsten Bedingungen in bezug auf Konstanz und Dampfreichtum besaß. Zu diesem Zwecke brachte ich an der Öffnung meiner weit ausgezogenen Kamera, die fast bis an das Konkavgitter heranreichte, einen Momentverschluß an, den ich mit der linken Hand bediente, während ich mit der rechten Hand den Verdampfungsbogen in K_2 regulierte.

Den geeigneten Moment zur Aufnahme suchte ich anfangs beim Plangitter durch Beobachtung des andern Spektrums erster Ordnung mit dem Fernrohr, beim Konkavgitter durch Beobachtung von Spektren höherer Ordnungen mit der Lupe zu erkennen. Denn diese Spektren zeigen dem zu photographierenden Spektrum ganz entsprechende Verhältnisse. Doch war diese Beobachtung umständlich und für kleine Anomalien ganz ungenügend.

Ich fand es daher sicherer und bequemer, den Verdampfungsbogen selbst durch farbige stark absorbierende Gläser zu betrachten und so den günstigsten Zeitpunkt zur Aufnahme festzustellen.

Ich habe auch versucht, die Konstanz des Bogens dadurch zu erhöhen, daß ich ihn zwischen Magnetpole brachte. Da dies aber keinen sichtlichen Erfolg hatte, ging ich wieder davon ab.

Möglichste Gleichmäßigkeit in der Stromstärke der Verdampfungslampe strebte ich noch durch gute Kontakte im Stromkreis an.

Unmittelbar vor jeder Aufnahme wurde durch ein dicht hinter den Verdampfungsbogen gehaltenes Stück Papier geprüft, ob das Bild K_2 sich genau zwischen den Verdampfungselektroden befand.

Die Expositionszeit variierte je nach der Spetralgegend und dem Verdampfungsmaterial zwischen etwa 1 und 3 Sekunden; meist betrug sie etwa $1^1/_2$ Sekunden.

Was die Wahl des besten Verdampfungsmaterials bezüglich Dichte und Konstanz des Bogens angeht, so habe ich im allgemeinen die Salze der Metalle, die ja fast alle im elektrischen Bogen dissoziieren, als ebenso geeignet gefunden wie die Metalle selbst; jene verdampften sogar oft milder und ruhiger.

Um möglichste Dampfdichte zu erzielen, bohrte ich die positiven Kohlen tief aus und stampfte die gepulverte amorphe Substanz hinein; bisweilen schmolz ich sie noch im Gebläse zusammen. Fast nach jeder Aufnahme wurde die Substanz nachgefüllt.

Den Verdampfungsbogen brannte ich mit 220 Volt und je nach der zu verdampfenden Substanz mit wechselnder Stromstärke, mit 5—15 Amp.

Den Durchmesser der Elektrodenkohlen wählte ich ziemlich klein, zu 1 cm, und spitzte sie zu, damit der Dampfbogen möglichst wenig Spielraum zum Umherspringen hatte. Ich mußte schließlich noch darauf achten, daß der Dampfbogen unter Mitnahme von möglichst viel Salzmengen brannte und nicht etwa nur von Kohle zu Kohle überging.

Um dies letztere ganz zu verhindern, bedeckte ich in einzelnen Fällen die positive Elektrode mit einem durchbohrten Tonplättchen. Da aber in diesem Falle der Kontakt durch die Verdampfungssubstanz hindurch hergestellt werden mußte, so war dieses Verfahren nur bei metallischer Füllung anwendbar und versagte auch dann noch oft infolge von Oxydbildung.

Ich habe die Menge der verdampften Salze noch dadurch zu steigern gesucht, daß ich mehrere Verdampfungsbögen zugleich anwandte. So schaltete ich zwei oder drei Bögen dicht hintereinander. Ich fand, daß ihre Dispersionswirkung zwar etwas größer als die eines Bogens war, aber durchaus nicht proportional der Zahl der Bögen wuchs. Um also gute Dispersionswirkung zu erzielen, kommt es offenbar mehr auf große Dampfdichte als auf große Dampfmenge an.

Da zudem durch Verwendung mehrerer Dampfbögen zugleich die Unruhe des zu photographierenden Bildes wuchs und durch ungleiches Abbrennen der Elektroden die Vorrichtung recht unhandlich wurde, so benutzte ich fast ausschließlich den einfachen Dampfbogen.

Um photographische Platten zu sparen, zumal da bei meinen Versuchen ein ziemlicher Prozentsatz von Fehlaufnahmen unvermeidlich war, machte ich eine Anzahl von Aufnahmen auf dieselbe

Platte. Zu dem Zwecke setzte ich den hinteren Teil der Kamera auf einen Tisch, der durch eine Kurbel in vertikaler Richtung gehoben und gesenkt werden konnte. Nach jeder Aufnahme wurde der Momentverschluß in der Dunkelheit wieder gespannt und die Kassette mit der Platte um ein bestimmtes Stück vertikal verschoben. So machte ich gewöhnlich, indem mir die geringe Höhe meiner Spektralstreifen zustatten kam, etwa 18 Aufnahmen auf eine Platte 6 × 9 cm. Daher sind auf den am Schlusse beigefügten Reproduktionen wegen der übergreifenden benachbarten Aufnahmen die Ränder der Spektralstreifen z. T. scharf abgeschnitten.

Minimale Spuren seitlichen Lichtes konnten gleichzeitig zur geringen Vor- bzw. Nachbelichtung der photographischen Platte dienen, wodurch ihre Empfindlichkeit gesteigert wurde.

Ob die Interferenzfransen während einer solchen Gruppe von Aufnahmen ihre horizontale Lage behielten, kontrollierte ich an einem Reflex, den L_2 in Form vergrößerter, farbiger, horizontaler Fransen auf einen das direkte Licht von K_1 abblendenden Schirm zurückwarf. Bei nicht horizontaler Lage verschwanden diese Fransen, weil sie sich dann überlagerten.

Bisweilen litt durch nicht genau vertikale Verschiebung der Platte die Justierung der Spektrallinien ein wenig; doch fällt dies außer bei sehr kleinen Anomalien für meine Aufnahmen nicht zu sehr ins Gewicht.

Zur Erkennung der kleinen Anomalien habe ich eine mittlere Breite der Fransen als am geeignetsten gefunden. Sind die Fransen sehr eng eingestellt, so werden ihre Biegungen an den Linien zu klein, da ja bei gleicher Dampfdichte und wechselnder Fransenbreite nicht die absolute Größe der Biegung, sondern nur das Verhältnis der Biegung zur Fransenbreite konstant ist. Geringe Unschärfe und Verbreiterungserscheinungen der Linien überschatten alsdann die Fransenbiegungen. Sind die Fransen jedoch von großer Breite, so werden sie zu unscharf und namentlich bei linienreichen Spektren zur Erkennung der Anomalien ungeeignet.

Die Resultate meiner Versuche.

Wie man aus den im folgenden gegebenen Tabellen ersieht, habe ich fast alle häufiger und auch einige seltener vorkommenden Metalle untersucht. Außer den dort aufgeführten Metallen habe ich

noch Antimon und Zinn untersucht, aber bei ihnen keine anomale Dispersion feststellen können. Quecksilber und Arsen zu verdampfen unterließ ich wegen ihrer Giftigkeit.

Da meine Interferenzplatten aus Glas bestanden und die Belichtungszeit nur kurz war, so reichen die Aufnahmen am kurzwelligen Ende des Spektrums nur bis knapp 350 $\mu\mu$. Der langwellige Teil endigt bei etwa 700 $\mu\mu$.

Ich lasse zunächst eine tabellarische Übersicht meiner Resultate folgen.

Hierbei habe ich die Metalle nach ihrer chemischen Verwandtschaft geordnet. Bei jedem ist das benutzte Verdampfungsmaterial angegeben.

In jeder ersten Reihe stehen die Wellenlängen in Å der Linien und Banden, bei denen ich anomale Dispersion fand. Bei letzteren bedeuten sie die Köpfe. Konnte ich bei dicht nebeneinander liegenden Linien die Anomalie nicht im einzelnen feststellen, so habe ich diese in eine Zeile geschrieben.

Die Wellenlängenwerte habe ich zumeist dem Spektralatlas von Hagenbach und Konen entnommen. Lagen Arbeiten mit spezielleren Messungen vor, so habe ich z. T. diese benutzt. Waren ausnahmsweise keine Angaben vorhanden, so habe ich die Wellenlänge annähernd bestimmt und die Ungenauigkeit des betreffenden Wertes durch ein vorgesetztes „ca.“ bezeichnet.

Die zweite Reihe gibt schätzungsweise die Intensität I der anomalen Dispersion, wobei *ff, f, m, d, dd,* ? bezüglich bedeuten: Sehr stark, stark, mittelmäßig, schwach, sehr schwach, fraglich. Die D-Linien des Natriums habe ich wegen ihrer überragenden Intensität in diese Skala nicht mit aufgenommen.

In der dritten Reihe sind unter anderem sonst bekannte Beziehungen in den Spektren der Elemente genannt.

Ein Stern * besagt, daß das betreffende Ergebnis gegenüber allen bisherigen Angaben in der Literatur neu von mir gefunden ist. Bezog sich das nur auf einzelne Linien und Banden eines Elementes, das sonst schon als anomal dispergierend bekannt war, so habe ich den Stern an diese gesetzt; habe ich eine Substanz überhaupt zum ersten Male untersucht oder zuerst die betreffenden Zahlen angegeben, so habe ich die betreffende Substanz mit einem Stern bezeichnet.

Lithium. Material: LiCl, $LiSO_4$.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4602*	?	1. Nebenserie
6104*	d	$n = 4, 3$
6708,2	ff	Hauptserie $n = 3$

Natrium. Material: Oxals. Na.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
5890,2		Hauptserie
5896,2		$n = 3$

Kalium. Material: KCl.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4044,3	f	Hauptserie
4047,4	m	$n = 4$

Rubidium. Material: RbCl.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4202,0	f	Hauptserie
4215,7	m	$n = 4$

Cäsium. Material: CsCl.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4555,4	f	Hauptserie
4593,3	m	$n = 4$

Kupfer.* Material: $CuCl_2$.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4587	?	
5104	d	
5218	dd	
5700	?	
5782	dd	
Banden:		
4259/80	m	
4333/54	m	
4412/33	m	
4494/515	d	
4579	dd	
ca. 4836/65	dd	

Silber.* Material: AgCl.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
5209	dd	1. Nebenserie
5466/72	dd	$n = 4$

Magnesium. Material: Mg metallisch, MgCl, $MgSo_4$.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
3830/33*	d	1. Nebenserie
3838*	d	$n = 4$
5168	dd	(b)
5173	dd	2. Nebenserie
5184	d	$n = 3$

Kalcium. Material: $CaCl_2$, CaF_2.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
3933,8	f	(K)
3968,6	f	(H)
4226,9	ff	(g)
4283,2	dd	
4289,5	dd	
4299,2	dd	
4302,7	dd	
4307,9	dd	(G)
4318,8	dd	
4425,6	dd	
4435,1	dd	
4454,9	dd	
4579/82/86*	dd	
4607*	dd	
5261,9/4,4/5,7	dd	
5270,4	dd	(E_1)
5589,0/90,4	dd	
5594,7	dd	
5598,7/601,5/03,1	dd	
5857,7	dd	
6102,9	dd	
6122,4	d	
6162,4	dd	
6169,3	dd	
6439,3	d	
6450,0	dd	
6462,8	d	
6471,9	dd	
6494,0	d	
6499,9	d	
ca. 6717*	dd	
ca. 6725*	dd	
Banden:		
ca. 5800*	dd	
ca. 5934	m	
ca. 6050—6080	d	
ca. 6150—6220	f	
ca. 6350*	dd	

Strontium. Material: $SrCl_2$.

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
4078,5	f	
4215,3	f	
4607,5	ff	
4721,0	d	
4740,5	d	
4783,5	d	
4812,0	m	
4831,5	m	
4854,5*	dd	
4869/72	d	
4876,0	d	

Wellenlänge in Å	*I*	Bemerkungen
Strontium. Fortsetzung.		
4892*	*dd*	
4961,5	*d*	
4967,5	*dd*	
5223,5/5,5	*dd*	
5228,5	*dd*	
5238,5	*d*	
5256,0	*d*	
5452*	*dd*	
5480,0	*d*	
5485,0	*d*	
5503,5	*d*	
5522,5	*d*	
5535*	*d*	
5540/44	*dd*	
6387,0	*dd*	
6407,0	*d*	
6501,5	*d*	
6618*	?	
ca. 6883*	*d*	
Banden:		
ca. 5940	*dd*	
ca. 6060	*dd*	
ca. 6240	*d*	
ca. 6360	*m*	
ca. 6470	*d*	
ca. 6630	*m*	
ca. 6750	*m*	
Barium.* Material: $BaCl_2$.		
4432	?	
4554,2	*ff*	
4692	?	
4934,2	*f*	
5425	?	
5535,7	*ff*	
5778	*d*	
5801/06	*dd*	
5827	*dd*	
5853	*dd*	
5908	*dd*	
5972	*d*	
5997	*d*	
6019	*d*	
6063	*d*	
6111	*m*	
6142	*m*	
6342	*d*	
6451	*d*	
6483	*d*	
6499	*f*	
6527	*d*	

Wellenlänge in Å	*I*	Bemerkungen
Barium.* Fortsetzung.		
6596	*d*	
6677	*d*	
6695	*d*	
ca. 6880	?	
Banden:		
ca. 5110	*m*	
ca. 5210	*m*	
ca. 5300	*d*	
Erbium-Holmium-Erden* im Bogen.		
3786	*dd*	
3792	*dd*	
3796	*dd*	
3811	*m*	
ca. 3863	*d*	Cyan?
3919	?	
3932/37/39	*dd*	
3945	*dd*	
3969	*dd*	
3974	*dd*	
3983	*d*	
3988	*d*	
4009	*m*	
4020	*d*	
4046	*m*	
4055	*d*	
4078	*dd*	
4088	*d*	
4094	*d*	
4103	*m*	
4151	*m*	
4163	*d*	
4168	*d*	
4187	*m*	
4194	*d*	
4201	*d*	
4228	*dd*	
von 4340 bis 4770 etwa 9 Anomalien	*dd*	
Zink.* Material: Zinkstaub.		
4058	*dd*	
4680	*dd*	2. Nebenserie $n = 3$
4722	*dd*	2. Nebenserie $n = 3$
4811	*dd*	2. Nebenserie $n = 3$
Kadmium.* Material: $CdCl_2$.		
4800	?	2. Nebenserie $n = 3$
5086	?	2. Nebenserie $n = 3$

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
Aluminium.*	**Material:**	Metallpulver
3944	*m*	2. Nebenserie $n = 3$
3962	*m*	
Thallium.	**Material:**	Tl metallisch $TlCl_3$.
3519,4	*f*	1. Nebenserie $n = 4$
3775,9	*ff*	2. Nebenserie $n = 3$
5350,7	*f*	
Cer.	**Material:**	Oxals. Ce, CeO_2.
Viele Linien.	?	
Blei.*	**Material:**	$PbCl_2$.
3640	*m*	
3684	*f*	
4058/62	*f*	
Wismut.*	**Material:**	Bi metallisch $BiCl_3$.
4057	*d*	Pb?
4722	?	
Chrom.*	**Material:**	Cr metallisch $CrCl_3$.
4255	*ff*	
4275	*ff*	
4290	*ff*	
4341	*d*	
4347	*d*	
4352	*d*	
4361	*dd*	
4373/75	*dd*	
4387	*dd*	
4459	?	
4497	*dd*	
um 4535 herum	*dd*	
4580	*dd*	
4591	*dd*	
4601	*dd*	
um 4613 herum	*dd*	
„ 4621 „	*dd*	
4646	*d*	
4652	*d*	
4665	*dd*	
4698	*dd*	
4708	*dd*	
4718	*dd*	
4800	?	
4861	?	

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
Chrom.*	**Fortsetzung.**	
4871	?	
4887	*dd*	
4902	*dd*	
4921	*dd*	
4936	*dd*	
4941	*dd*	
4953	*dd*	
4964	*dd*	
5205/06	*f*	
5209	*f*	
5247	*dd*	
5254	?	
5264/66	*dd*	
5273	?	
5297/98	*d*	
5329	*dd*	
5346/49	*d*	
5410	*d*	
Molybdän.*	**Material:**	Molybdänsäure.
3798	*m*	
3903	*d*	
4277	?	
Mangan.*	**Material:**	$MnCO_3$.
4031	*f*	
4033/35	*f*	
4754	?	
4762/66	?	
4784	?	
Eisen.	**Material:**	Fe metallisch, z.T. mit Kohlestaub gemischt, $FeCl_3$.
3758/60/64/67*	*m*	
3821/26/28*	*d*	
3834*	*dd*	
3840*	*dd*	
3860*	*d*	
3878*	*dd*	
um 3900 herum*	*dd*	
„ 3924 „ *	*d*	
4046	*d*	
4063,8	*dd*	
4071,9	*dd*	
4202,2	?	
4260,6	*dd*	
4271,9	*d*	

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
Eisen. Fortsetzung.		
ca. 4282*	*dd*	
4308,1	*d*	
4325,9	*d*	
ca. 4337*	*dd*	
4376,1*	?	
4383,7	*d*	
4404,9	*d*	
4415,3	?	
ca. 4754,5*	?	
4919,2/20,7	?	
ca. 4940*	*dd*	
4957,5	*dd*	
ca. 5140*	*dd*	
5167,7	?	
5227/33,1	*dd*	
5269,7	*d*	
5324,4/ca.28	*dd*	
5371,2	*dd*	
5383,6	*dd*	
von 5397,3 bis	*dd*	
5455,8 etwa	oder	
6 Linien	?	
5570/73/87*	*dd*	

Wellenlänge in Å	I	Bemerkungen
Kobalt.* Material: Co metallisch.		
3995/98	*dd*	
4120/22	*dd*	
4630	?	
Nickel.* Material: $NiCl_2$.		
3567	*m*	
3620	*m*	
3776	*dd*	
3784	*dd*	
3807	*d*	
4402	?	
4471	?	
4715	?	
4757	?	
4856	*dd*	
Kalciumfluorid* im Bogen.		
Banden:		
5290,9	*m*	B
6037,0	*m*	D } Zeemann-
6050,8		D′ } effekt anomal
6064,5		D″ normal

An Intensität der anomalen Dispersion überstrahlen die D-Linien des Natriums alle anderen Elemente, so daß auch in ihrer weiteren Nachbarschaft die Fransen fast senkrecht stehen, wobei sie sich immer mehr verengen. In der Nähe der D-Linien sieht man deshalb nur noch einen gleichmäßigen Grund. Auf der violetten Seite beginnen sich die breit gestellten Fransen infolge der Wirkung der D-Linien schon bei etwa 430 $\mu\mu$ umzubiegen. Die geringsten als Verunreinigung anwesenden Spuren von Natrium zeigen die Anomalie.

Unter anderen Autoren, die sich mit der anomalen Dispersion von Metalldämpfen beschäftigt haben, hat letzthin Schön[5]) zu beiden Seiten der D-Linien bei λ 5900,6 Å und λ 5882,9 Å Brechungsexponenten von bezüglich 1,781 und 0,194 beobachtet, Erfle[6]) mit Hilfe der Drudeschen Dispersionsformeln bei λ 5890,0 A und λ 5889,88 Å solche von 12,75 und 0,00475 berechnet. Derartige Werte sind bei festen und flüssigen Körpern überhaupt nicht möglich. Die größten bei festen Körpern gemessenen Brechungsexponenten betragen nach Drude 5,17 für Antimonglanz bei Natriumlicht, nach Kundt 4,99 für ein Gemenge von Platin und Platinoxyd bei rotem Licht.

Bei den Hauptlinienpaaren der Alkalien zeigt die kurzwelligere Komponente stets die stärkere Anomalie.

Die Erscheinung der anomalen Dispersion äußert sich bei den Banden charakteristisch anders wie bei den Linien. Nachstehende Figur veranschaulicht dies. Nähere ich mich der Bande von der

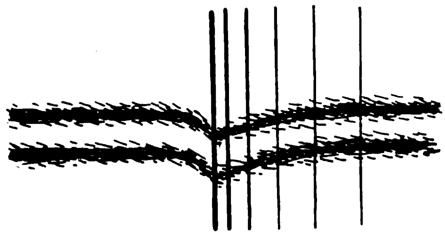


Fig. 3.

Kopfseite her, so krümmt sich die Franse zunächst wie bei den Linien und in demselben Sinne am Bandenkopf. Auf der anderen Seite des Kopfes aber setzt sie ohne Diskontinuität wieder an und fällt langsam in der Bande ab. Vielleicht beruht dies auf einer Summationswirkung der einzelnen Bandenlinien. Die Banden ohne Kopf zeigen einfach eine kontinuierliche Wellung der Fransen.

Wie sehr zahlreiche Linien, so habe ich auch fast alle aufgeführten Banden mehr oder minder stark umgekehrt erhalten.

Außer den genannten Substanzen habe ich noch den Kohlebogen und Didymkristalle untersucht. Die Cyan- und Kohlebanden habe ich mit dem dreifachen Kohlebogen untersucht. Außerdem treten sie ja auf fast jeder meiner anderen Aufnahmen mit auf. Ich kann bei ihnen keine anomale Dispersion behaupten, wenn auch die Interferenzfransen in ihnen meist merkwürdig abgesetzt und abgeschrägt erschienen. Dies ist aber vielleicht nur eine rein optische Wirkung. Vom Didym standen mir nur ziemlich rauhe Kristallblättchen zur Verfügung, so daß die Fransen verwischt wurden und eine Untersuchung seiner Absorptionsbanden im Gelb und Grün nicht möglich war.

Weniger eingehend als die anderen Metalle habe ich untersucht Kupfer, Silber, Cer, Zinn, Antimon, Wismut, Molybdän, Mangan, Kobalt und Nickel. Durch größeren Einsatz von photographischen Platten und Ausprobieren des günstigsten Verdampfungsmaterials wird die Interferenzmethode bei ihnen sicher noch weitere Resultate liefern.

In dem mir nicht zugänglich gewesenen Ultraviolett und Ultrarot sind sonst noch, meist durch Schön, folgende Anomalien bekannt:

Natrium	2852	Hauptserie $n = 5$
	3303,1	„ $n = 4$
Kalium	7665,6 7699,3	Hauptserie $n = 3$
Rubidium	7806,0 7950,5	Hauptserie $n = 3$
Cäsium	8527,7 8949,9	Hauptserie $n = 3$
Silber	3280,8 3383,0	Hauptserie $n = 3$
Kupfer	3247,7 3274,1	Hauptserie $n = 3$
Thallium	2709,3?	1. Nebenserie $n = 6$
	2918,4?	„ $n = 5$
	2580,2 3229,9?	2. Nebenserie $n = 4$
	2768,0	1. Nebenserie $n = 4$

Die Ergebnisse für diejenigen Metalle, die sowohl von Puccianti wie von mir untersucht worden sind, stimmen im wesentlichen überein.

Ich will nun noch kurz einige Ausführungen der jüngsten Arbeiten über die anomale Dispersion der Metalldämpfe berühren.

Schön hatte anomale Dispersion bei den Alkalien nur an den Linien der Hauptserie, bei Kupfer und Silber nur an den Linien der vermutlichen Hauptserie gefunden. Für die von ihm als anomal dispergierend festgestellten Linien der Erdalkalien sind Serien noch nicht bekannt; die des Thalliums gehören nur schlecht stimmenden Nebenserien an. Die Serien bei den Alkalien stimmen dagegen bekanntlich sehr gut.

Auf Grund dieser Ergebnisse spricht Schön die Ansicht aus, daß man vielleicht allgemein auch für andere Elemente die Eigenschaft der anomalen Dispersion als Kriterium der bisher nicht gefundenen Hauptserien fordern müsse.

Diese Vermutung ist durch meine Tabellen und obigen Darlegungen hinfällig gemacht. Irgend eine Nutzanwendung für die Kenntnis der Serien bietet die anomale Dispersion nicht.

Ich komme nun auf die Aufstellung der Dispersionsformeln im Anomaliegebiet zu sprechen, die Schön auf Grund der Photogramme seiner mit der Methode der gekreuzten Prismen erhaltenen Ausbiegungen gewonnen hat. Auch bei der vorliegenden Interferenzmethode kann dieses Verfahren angewandt werden.

Die in den Formeln von Schön vorkommenden Konstanten nehmen in einzelnen Fällen, bei Lithium, Kalium, Silber und Thallium, negative Werte an, was im dortigen Zusammenhang einem aller Theorie widersprechenden Abfall der Dispersionskurve $n = f(\lambda)$ von Rot nach Violett und einem Sturz des Brechungsexponenten auf der roten Seite des Absorptionsstreifens, einem steilen Ansteigen

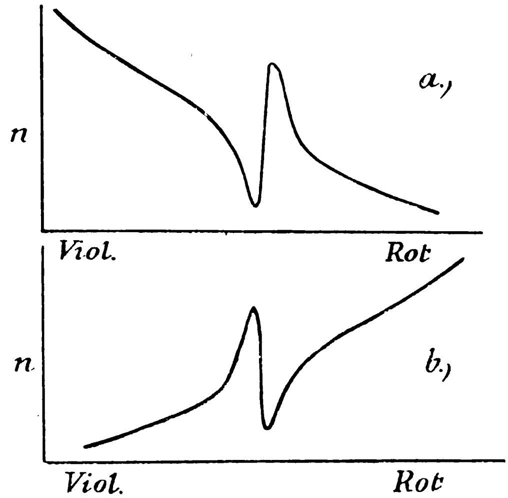


Fig. 4.

auf dessen violetter Seite entspricht. Die Figuren *a* und *b* veranschaulichen den gewöhnlichen und den eben beschriebenen Verlauf der Kurve.

Für Lithium freilich fand Schön noch eine zweite Dispersionsformel mit positiven Konstanten, die dem gewöhnlichen Verlauf der Kurve entsprach und seine Beobachtungen mindestens ebensogut darstellte.

Daß Schön negative Konstanten findet, rührt offenbar davon her, daß bei seinen Messungen die Lage der brechenden Kante des Dampfprismas unbekannt war.

Mir ist es nun ein Leichtes, vorliegende Frage bezüglich des Vorzeichens der Konstanten zu beantworten, da ich die Metalldämpfe des Verdampfungsbogens nicht als brechendes, sondern nur als verzögerndes Medium benutzte. Bei mir erfolgt also für ein bestimmtes Element die Ausbiegung der Fransen stets nach derselben Seite hin; von der Lage der brechenden Kante des Dampfprismas bin ich unabhängig.

Verglich ich also jedesmal den Ausbiegungssinn der Fransen an einer Linie, für die ich den Verlauf der Anomaliekurve feststellen wollte, mit dem einer solchen, für die der Verlauf der Anomaliekurve sicher feststand — etwa mit der Ausbiegung an den *D*-Linien des Natriums — so konnte ich die vorliegende Frage entscheiden.

Ich habe nun an allen Linien denselben Ausbiegungssinn der Fransen, mithin überall den gewöhnlichen Verlauf der Dispersionskurve gefunden. Dasselbe fand Erfle auf theoretischem Wege. Die Theorie ist also in diesem Punkte bestätigt.

Von Interesse war noch die Untersuchung der Banden des Fluorkalciums, die durch mancherlei Eigenschaften bemerkenswert sind.

Vor kurzem hat nämlich Dufour[6]) gefunden, daß sie und noch einige andere Banden den Zeemaneffekt zeigen, während sonst eine Beeinflussung der Bandenspektren durch das magnetische Feld im allgemeinen noch nicht beobachtet worden ist. Und zwar ist bei einigen von ihnen die Drehung der Schwingungen des Lichtes im magnetischen Felde in entgegengesetztem Sinne gerichtet wie bei sämtlichen andern bisher untersuchten Emissionsspektren, so daß in diesem Falle die Annahme positiver Elektronen berechtigt erscheint.

Es handelt sich hier insbesondere um drei Gruppen D, D′ und D″ von eng aneinander liegenden Einzelbanden. Die Köpfe dieser drei Gruppen haben bezüglich die Wellenlängen 6037,0, 6050,8 und 6064,5 Å. D und D′ zeigen den eben beschriebenen anomalen Zeemaneffekt, D″ den normalen.

Weiter unterscheiden sich die Banden des Fluorkalciums hinsichtlich ihrer Umkehrbarkeit voneinander. Walter[7]) fand, daß man mit Leichtigkeit bei den Bandengruppen D, D′ und D″ sämtliche Einzelköpfe — er sagt fälschlich Einzellinien — umgekehrt erhalten kann. Weniger leicht ist das bei der Bandengruppe B mit dem Kopfe 5290,9 Å zu erreichen. Weder Einzelumkehrung noch Umkehrung überhaupt zeigt eine fünfte freilich wenig intensive Gruppe D‴ mit dem Kopfe 6087,2 Å. Es sei also hervorgehoben, daß es bei den von Walter beobachteten Umkehrungserscheinungen die Bandengruppe D‴ ist, welche sich anders verhält wie die drei Gruppen D, D′ und D″, während bei den Versuchen von Dufour D″ das entgegengesetzte Verhalten von D und D′ zeigt.

Was die Umkehrbarkeit überhaupt betrifft, so kann ich das

Resultat von Walter bestätigen; die Einzelumkehrung freilich zu konstatieren war mir bei meiner geringen Dispersion nicht möglich.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob sich die Banden des Fluorkalciums auch hinsichtlich der anomalen Dispersion voneinander unterscheiden. Wie man aus den Tabellen ersieht, fand ich anomale Dispersion bei den Gruppen B, D, D′ und D″, nicht aber fand ich sie bei der Gruppe D‴.

Ich schreibe freilich — wie es ja im Sinne meiner ganzen Ausführungen ist — diese Verschiedenheit lediglich dem Intensitätsunterschied der Banden zu.

Zum Schlusse meiner Arbeit spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kayser, für die freundliche Anregung zu der vorliegenden Arbeit und seine vortrefflichen Ratschläge meinen aufrichtigen Dank aus. Auch den Assistenten Herrn Dr. L. Grebe und Herrn Dr. G. Hoffmann bin ich für ihre rege Anteilnahme dankbar.

Anmerkungen.

1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie **II.** Überhaupt verweise ich für die gesamte Literatur über das Kirchhoffsche Gesetz auf dieses Werk.

2) Methode von Böttger, Kohlrausch.

3) Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I.**

4) Gehrke, Interferenzen, **1906.**

5) Siehe Literaturverzeichnis.

6) A. Dufour, Compt. rend. **146.** 118. 1908.

7) B. Walter, Phys. Z. S., 9. Jahrg. **7.** 233/34.

Am Ende der Arbeit füge ich einige meiner Aufnahmen in 2½facher Vergrößerung bei.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 4.

Beiträge zur optischen Sensibilisation der Chlorsilbergelatine.

Von

Fritz Wentzel.

Mit 18 Figuren.

(Auszug aus der unter dem gleichen Titel im Verlage von E. Ebering in Berlin erschienenen Dissertation.)

Die Untersuchungen, welche sich mit dem Verhalten der Chlorsilbergelatine gegenüber Farbensensibilisatoren befassen, beschränken sich im Gegensatz zu den zahlreichen diesbezüglichen Studien beim Bromsilber auf nur wenige Arbeiten, deren wichtigste Resultate von Eder[1]) herrühren, und sich insbesondere auf mit Eosin, Erythrosin und Rose bengale angestellten Versuchen stützen. Ein eingehenderes Studium des Sensibilisierungsvermögens der Chlorsilbergelatine hinsichtlich einer ganzen Reihe typischer Farbstoffe schien daher angebracht, und die vorliegende Arbeit machte sich diese Durcharbeitung zur Aufgabe.

Als solche Farbstoffe dienten Eosin, Erythrosin, Rose bengale, Äthylrot, Pinaverdol, Isocol, Pinacyanol, Cyanin, Dicyanin und ein Diazoschwarz Rextra, und zwar wurden mit diesen nicht allein Badeplatten hergestellt, sondern die Untersuchungen auch auf direkt in der Emulsion gefärbte Platten ausgedehnt. Schließlich bot auch das Studium gereifter Emulsion gegenüber ungereifter bezüglich der sensibilisierenden Wirkung ein Interesse.

I.

Der Spektrograph für die Untersuchungen.

Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig sehr geringe Lichtempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine, welche auch durch Sensibilisierung keine übermäßige Steigerung erwarten ließ, war von der Benutzung eines gewöhnlichen Spektrographen von vornherein abzusehen, sollten nicht ganz außerordentlich lange Expositionszeiten erforderlich werden.

Namentlich die große Lichtschwäche der Gitter ließ diese sonst so wünschenswerte Art der der Wellenlänge proportionalen Zerlegung weißen Lichtes für den beabsichtigten Zweck überhaupt un-

tauglich erscheinen, aber auch die Konstruktion eines Prismenapparates bedurfte besonderer Erwägungen, um den Ansprüchen an eine außergewöhnliche Helligkeit des Spektrums verbunden mit möglichster Reinheit auch in seinem weniger brechbaren Teil bei gleichzeitig genügender Trennung der einzelnen Spaltbilder nachzukommen. — Diesen Erfordernissen entsprechend kam nun ein Spektrograph mit zwei identischen farblosen Prismen zur Verwendung, deren optische Konstanten sich bei einem brechenden Winkel von 45^0 und einer Größe von 60:60 mm der ihn einschließenden Flächen wie folgt stellten:

Brechungs-index für D	Mittl. Dispersion C—F	Relative Dispersion $\nu = \frac{n-1}{\Delta n}$	Partielle Dispersion. A'—D	D—F	F—G'
1,61778	0,01695	36,4	0,01025	0,01212	0,01030

Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe (für eine Spannung von 110 Volt bei einer Fadenstärke von ca. 0,4 mm), welche den Ansprüchen an Helligkeit bei guter Konstanz auch nach längerem Gebrauch und möglichst weißer Farbe am besten zu entsprechen schien. Hand in Hand hiermit mußte auch der Spalt außergewöhnlich breit gewählt werden, um die geringe Empfindlichkeit der Chlorsilberemulsionen zu kompensieren.

Da schließlich die Helligkeit des Spektrums noch von der Breite des Lichtbüschels abhängig ist, so wurden Prismen sowohl wie Linsen recht groß gewählt, letztere auch noch von langer Brennweite, um die Spektren nicht zu kurz werden zu lassen.

Orientierende Messungen und Konstruktionen.

a) Auswertung des Spektrums nach Wellenlängen.

Um die Verteilung der einzelnen Spektralbezirke nach Wellenlängen festzulegen, wurden mit dem justierten Spektrographen unter Zuhilfenahme einer Quecksilberquarzlampe zunächst die charakteristischen Linien des Quecksilbers und darüber — um noch eine genauere Orientierung namentlich im gelben und roten Teil zu ermöglichen — das Emissionsspektrum des Heliums auf eine panchromatische (Perchromo) Platte photographiert.

Aus der gegenseitigen Lage dieser Spektrallinien und ihrer Wellenlänge ließ sich dann die Dispersionskurve des Prismensystems konstruieren, deren Verlauf die Dispersion derart bestimmte, daß

sich im Blau bei 400 $\mu\mu$ 10 $\mu\mu$ auf einem 6 mm breiten Abschnitt befanden, während sich die gleiche Anzahl im Rot bei 700 $\mu\mu$ auf 0,5 mm zusammendrängte.

Da die Kurve weiter eine genaue Ablesung der Lage aller Wellenlängen im Spektrum zueinander gestattete, wurden jene von 395 $\mu\mu$ ab bis 750 $\mu\mu$ ermittelt, welche sich in Abständen von je 5 $\mu\mu$ befanden, und die gefundenen Werte mit Hilfe der Teilmaschine auf eine Meßplatte übertragen.

b) Verfahren bei den Schwärzungsmessungen.

Da sich die vorliegende Arbeit das Studium der Eigen- und Farbenempfindlichkeit sensibilisierter Chlorsilbergelatine zur Aufgabe machte, so war die Plattenschwärzung[2]) hier als Ausdruck der Empfindlichkeit unter dem Einfluß des Lichtes verschiedener Wellenlänge anzusehen, wenn alle andern variablen Umstände, die Anordnung der Apparatur, die benutzte Lichtquelle, die Belichtungszeiten, die Qualität der Platten und die Entwicklungsmethode ein für allemal beibehalten wurden. Unter dieser Voraussetzung gab die Messung der Dichte des Silberniederschlages in den einzelnen Spektralgebieten also Werte, welche in der weiter unten angegebenen Weise benutzt, einen direkten Vergleich der einzelnen Versuchsplatten in der gewünschten Richtung zuließen. Da es nur auf die charakteristische Wirkung der Sensibilisatoren ankam, wurde von einer vollständigen Durchmessung der erhaltenen Spektralbänder abgesehen, und die Bestimmung der Plattenschwärzung auf die Stellen maximaler und minimaler Lichtwirkung beschränkt.

Zu dieser Bestimmung der in die nachfolgenden Tabellen aufgenommenen Dichtigkeitszahlen diente das Martenssche Polarisationsphotometer.

c) Konstruktion der Empfindlichkeitskurven.

Um die Eigenschaften bzw. Wirkungen der einzelnen Sensibilisatoren bei ihrer Verwendung für verschiedenartige Emulsionsplatten zu veranschaulichen, um insbesondere auch einen Vergleich des Sensibilisierungsbandes mit dem Eigenmaximum zu ermöglichen, wurden nach besonders charakteristischen Negativen die Empfindlichkeitskurven in der Weise graphisch dargestellt wie sie Eder[3]) und Stenger[4]) in ihren Arbeiten ausführten.

Da sich nun bei der ungleichmäßigen Dispersion im roten Teil des Spektrums viel mehr Wellenlängen zusammendrängen als im Blau und Violett, so ist die Lichtfülle auf der Flächeneinheit hier eine verhältnismäßig sehr viel größere, und als Folge hiervon die Plattenschwärzung eine ungleich stärkere als es bei normaler Dispersion durch ein Gitter der Fall wäre. Demgemäß gab auch die Dichtemessung des Silberniederschlages an verschiedenen Stellen einer photographischen Spektralaufnahme kein absolutes, durch das ganze Spektrum gleiches Maß für die Empfindlichkeit.

Um dennoch ein einigermaßen wahrheitsgetreues Bild der Empfindlichkeitskurven zu erhalten in möglichster Annäherung an das Bild eines Gitterspektrographen wurde eine entsprechende Korrektion vorgenommen.

Wurden nämlich die Schwärzungszahlen nicht im Abstand der für sie gefundenen Werte, sondern im Verhältnis der Dispersion des Spektrums auf der Ordinate zueinander eingetragen, so wurden hierdurch — wenn auch bedingterweise — die Dichtigkeiten im roten Teil in dem Maße reduziert wie die Dispersion abnahm. Eine derartige Korrektion war einwandfrei möglich, weil auf allen Versuchsplatten im roten Teil der Spektralbänder eine wesentlich höhere Dichtigkeit erhalten wurde als im Blau und Violett. Beruhte dies einerseits auf den spektralen Eigenschaften der gewählten an orangeroten Strahlen verhältnismäßig reichen Lichtquelle, so ist in gewisser Hinsicht hierfür auch das unterschiedliche Verhalten von Eigen- und Farbenempfindlichkeit der Chlorsilberplatten als Ursache anzusehen. Sollte die gewählte Anschauungsform jedoch ganz klar sein, so mußten andrerseits die Wellenlängen auf der Abszisse des Koordinatensystems in gleichmäßigen Abständen eingetragen werden.

d) Konstruktion der Gradationskurven.

In der von Hurter und Driffield[5]) zuerst angegebenen Weise wurden bei den nachfolgenden Untersuchungen auch die Gradationskurven wenigstens für die Maxima der Eigen- und Farbenwirkung der besonders charakteristischen Negative gezeichnet; unter Berücksichtigung des schon zur Ausführung der Empfindlichkeitskurven Gesagten wurden die Dichtigkeitswerte jedoch auch hierbei im Verhältnis der prismatischen Zerlegung auf der Ordinate eingetragen.

II.

Herstellung der Chlorsilbergelatineplatten, ihre Belichtung, Entwicklung, Verhalten, Sensibilisierung, Verarbeitung und Veranschaulichung der aus den Negativen festgelegten Dichtigkeitswerte durch Kurven.

a) Ungereifte Chlorsilbergelatine-Badeplatten.

Die Emulsionsbereitung.

Zur Herstellung einer Chlorsilbergelatineemulsion wurde zunächst die neutrale Methode unter möglichster Ausschaltung eines Reifungsvorganges gewählt, und teils in Anlehnung an eigene praktische Erfahrungen, teils an die Angaben von Eder und Pizzighelli[6]) verfahren.

Es wurden getrennt angesetzt und durch Erwärmen in Lösung gebracht:

a) 36 g Gelatine,
20 g Chlorammonium,
250 ccm dest. Wasser.

b) 30 g Silbernitrat,
200 ccm dest. Wasser.

Beide Lösungen wurden auf 50° C temperiert, und die Silbernitratlösung allmählich in kleinen Portionen und unter gutem Umrühren in die Gelatine-Chloridlösung bei rotem Licht eingetragen.

Die so bereitete Emulsion kam sofort danach in einen kalten Raum und wurde hierin längere Zeit (über Nacht) belassen.

In bekannter Weise folgte dann der Waschprozeß, das Wiedereinschmelzen, Filtrieren und schließlich das Vergießen auf Glasplatten. Die Emulsionsplatten kamen dann in einen Trockenschrank, in welchem ein Ventilator für eine kräftige Luftzirkulation sorgte, so daß der Trockenprozeß schon innerhalb von 4—5 Stunden beendet war.

Zur Belichtung.

Folgende Bedingungen wurden für alle mit den ungefärbten und sensibilisierten Chlorsilberplatten anzustellende Vergleichsaufnahmen festgelegt.

Für jede Platte wurden 9 Belichtungen vorgesehen, davon als erste und letzte — lediglich zu Orientierungszwecken — je eine Aufnahme des Quecksilberlinienspektrums, und zwischen ihnen 7 Aufnahmen des Bandenspektrums der Nernstlampe. Bei der außerordentlichen Intensität der Quecksilberlinien und dem Verlangen,

dieselben möglichst scharf wiedergegeben zu sehen, war für diese Orientierungsspektra eine Verengung des Spaltes geboten und eine Belichtungszeit von 120 Sekunden ausreichend. Die Exposition für die übrigen Aufnahmen wurde nach folgender Tabelle bestimmt:

$i.t$ in Sekunden		log $i.t$
15	„	1,18
30	„	1,48
60	„	1,78
120	„	2,08
240	„	2,38
480	„	2,68
960	„	2,98

Da die Anordnung der Apparatur für alle nachfolgenden Aufnahmen die gleiche blieb, so konnte die Lichtquelle als konstant angesehen, in dem Produkte $i.t$ also $i = 1$ gesetzt werden, so daß allein der Faktor t das Maß für die Belichtungszunahme bildete. Die einzelnen Expositionszeiten wurden so gewählt, daß ihre Logarithmen bei der graphischen Darstellung der Gradation auf der Abszissenachse in gleichen Abständen voneinander zu liegen kamen.

Zur Entwicklung.

Zur Hervorrufung der Chlorsilbergelatine wurde der von Eder und Pizzighelli zuerst angegebene Eisennitratentwickler[7]) gewählt. Entwickelt wurde in völliger Dunkelheit und zwar nach einer Stoppuhr, genau 180 Sekunden. Nach ihrer Entwicklung wurden die Platten abgespült, in einer 10%igen Thiosulfatlösung fixiert und in fließendem Wasser ausgewaschen.

Verhalten einer ungefärbten Chlorsilbergelatineplatte.

Die Maximalwirkung wurde bei 395 $\mu\mu$ gefunden, sie verlief nach beiden Seiten hin allmählich, verflachte sich jedoch nach Violett zu langsamer als nach Rot; das Schwärzungsband erstreckte sich bei 960″ Belichtung von ca. 360—450 $\mu\mu$.

Die Dichtigkeitswerte waren der Unempfindlichkeit des Chlorsilbers entsprechend relativ sehr gering und gestatteten keinen Schluß auf die Gradation.

Allgemeines zur Sensibilisierung.

Die alkoholischen Stammlösungen der Farbstoffe wurden zu diesem Zweck mit destilliertem Wasser auf den jeweilig gewünschten

Grad verdünnt, und die so erhaltenen Bäder — soweit für einzelne Sensibilisatoren nicht bestimmte andere Vorschriften Anwendung fanden — mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, da Vorversuche in Übereinstimmung mit Eder[8]) einen günstigen Einfluß von Ammoniak auf die Sensibilisierung auch des Chlorsilbers ergeben hatten. Die Badedauer der Platten betrug regelmäßig 180 Sekunden, es folgte ein ebensolanges Auswaschen in fließendem Wasser zur Beseitigung der anhaftenden Farblösung um Flecken- und Streifenbildung zu vermeiden, und durch schnelles Trocknen der sensibilisierten Schichten in einem gut ventilierten Trockenschrank[9]) mit warmer Luftzuführung wurde dafür Sorge getragen, daß jede nachteilige Beeinflussung der feuchten Schicht vermieden wurde. Bald nach dem Trocknen wurden die Platten — meist noch am gleichen Tage — verarbeitet.

Verarbeitung der Badeplatten und Veranschaulichung der aus den Negativen festgelegten Dichtigkeitswerte durch Kurven.

Wurden in der Originalarbeit vergleichsweise auch sensibilisierte Bromsilberplatten herangezogen, so beschränken sich die folgenden Ausführungen nur auf die mit Eosin, Erythrosin, Äthylrot, Pinaverdol, Cyanin und Dicyanin bei der Chlorsilbergelatine erhaltenen Resultate, doch kommt das unterschiedliche Verhalten in der Zusammenfassung der Ergebnisse zum Ausdruck.

Eosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

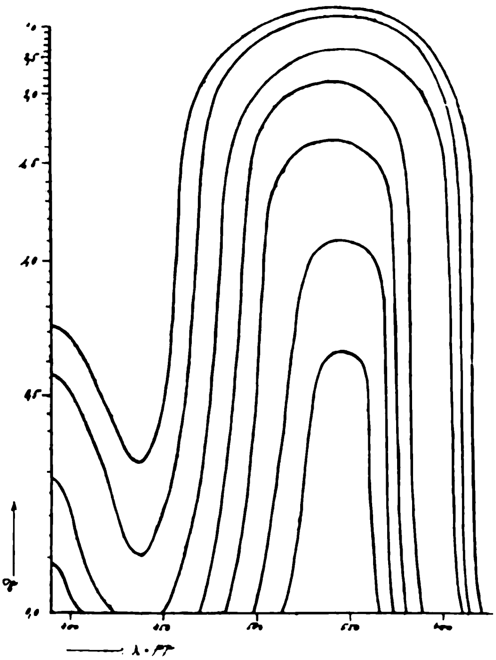
Je eine Chlorsilberplatte genannter Art wurde in einer schwach ammoniakalischen Eosinlösung 1:7500, 1:15000, 1:25000, 1:50000, 1:75000 und 1:100000 3 Minuten lang gebadet, die gleiche Zeit gewässert, schnell getrocknet, exponiert und entwickelt.

Auf sämtlichen 6 Negativen waren kräftige Sensibilisierungsbänder sichtbar, welche die Schwärzung im blauen Teil des Spektrums weit übertrafen, und die mit steigender Konzentration der angewandten Farblösungen an Ausdehnung und Dichtigkeit zunahmen, um schließlich bei der Verdünnung 1:7500 wieder schwächer zu werden. Am besten war die sensibilisierende Wirkung bei der in dem Farbbade 1:15000 hergestellten Platte ausgeprägt und diese wurde daher auch allein einer Ausmessung unterworfen.

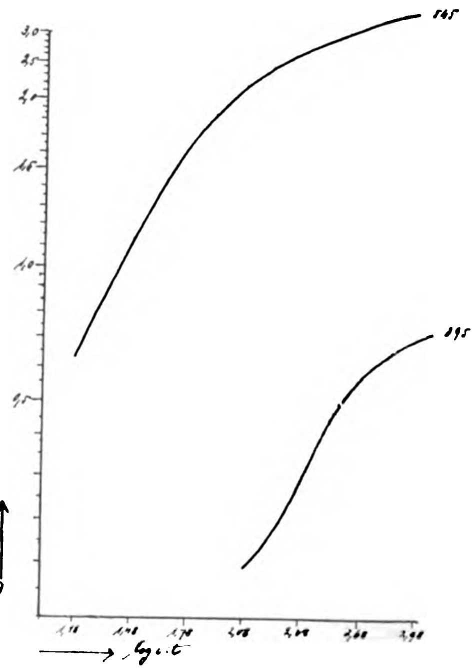
Eosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Expositionszeit Sek.	Expositionszeit log $i \cdot t$	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max 395 $\mu\mu$	D Min. 435 $\mu\mu$	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	Max. der Sensibilisierung	D Max. 545 $\mu\mu$
15	1,18	—	—	—	515—565	530—560	0,63
30	1,48	—	—	—	500—575	525—565	1,11
60	1,78	—	—	—	485—580	505—570	1,63
120	2,08	→ 405	0,09	—	470—590	490—575	2,19
240	2,38	→ 425	0,28	—	450—610	480—600	2,67
480	2,68	← →	0,56	0,11	→ 615	470—605	3,24
960	2,98	←—→	0,72	0,32	→ 620	460—610	3,40

Empfindlichkeitskurven. **Gradationskurven.**



Figur 1.



Figur 2.

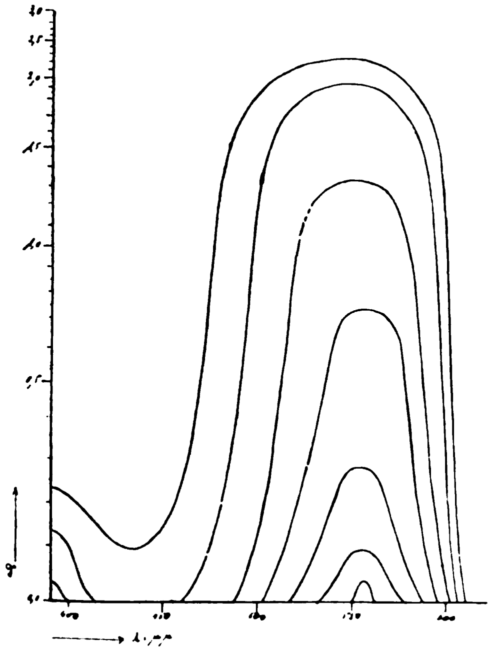
Erythrosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

In gleicher Weise wie die Eosinplatten wurden Erythrosinplatten in schwach ammoniakalischen Farbstofflösungen 1:7500, 1:15000, 1:25000, 1:50000, 1:75000, 1:100000 hergestellt und untersucht. Die Kurven geben das Bild für die günstigste Badkonzentration von 1:25000 wieder.

Erythrosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

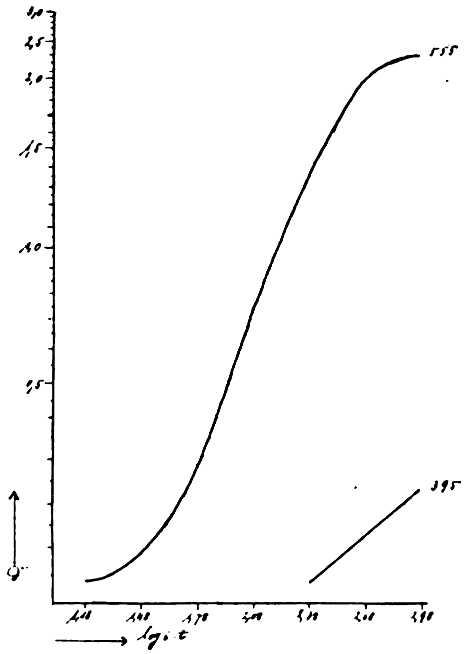
Expositionszeit Sek.	log i.t	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	Max. der Sensibilisierung	D Max. 555 μμ
15	1,18	—	—	—	550—560	550—560	0,04
30	1,48	—	—	—	530—575	545—575	0,09
60	1,78	—	—	—	515—585	540—575	0,29
120	2,08	—	—	—	500—595	535—580	0,74
240	2,38	→ 400	0,03	—	485—600	520—585	1,34
480	2,68	→ 410	0,13	—	460—605	500—590	1,96
960	2,98	←→	0,23	0,09	——→610	480—600	2,28

Empfindlichkeitskurven.



Figur 3.

Gradationskurven.



Figur 4.

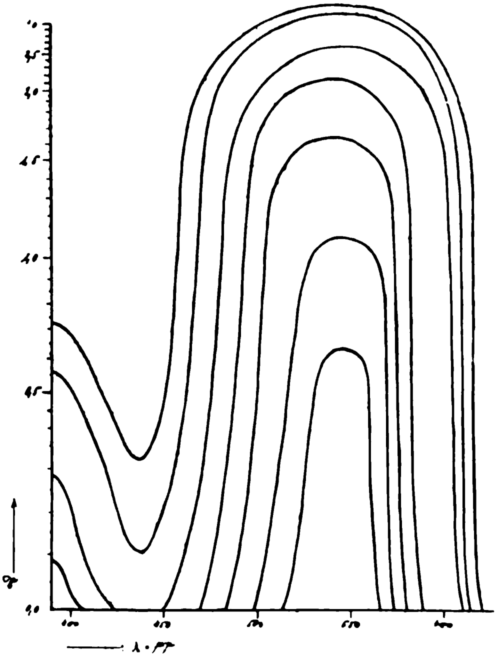
Äthylrot-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Zur Feststellung der günstigsten Konzentrationen des Sensibilisierungsbades für Chlorsilbergelatine wurden Äthylrotlösungen 1:50000, 1:75000, 1:100000, 1:150000 und 1:200000 unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak angesetzt, Chlorsilberplatten

Eosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

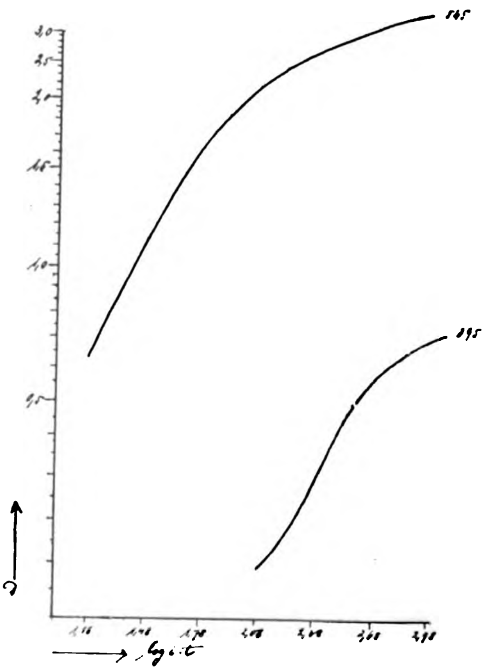
Expositionszeit Sek.	log $i.t$	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max $395 \mu\mu$	D Min. $435 \mu\mu$	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	Max. der Sensibilisierung	D Max. $545 \mu\mu$
15	1,18	—	—	—	515—565	530—560	0,63
30	1,48	—	—	—	500—575	525—565	1,11
60	1,78	—	—	—	485—580	505—570	1,63
120	2,08	→ 405	0,09	—	470—590	490—575	2,19
240	2,38	→ 425	0,28	—	450—610	480—600	2,67
480	2,68	←→	0,56	0,11	→ 615	470—605	3,24
960	2,98	←→	0,72	0,32	→ 620	460—610	3,40

Empfindlichkeitskurven.



Figur 1.

Gradationskurven.



Figur 2.

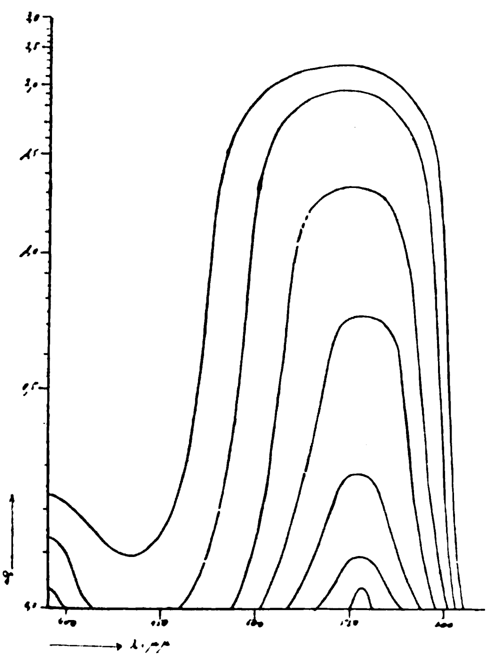
Erythrosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

In gleicher Weise wie die Eosinplatten wurden Erythrosinplatten in schwach ammoniakalischen Farbstofflösungen 1:7500, 1:15000, 1:25000, 1:50000, 1:75000, 1:100000 hergestellt und untersucht. Die Kurven geben das Bild für die günstigste Badkonzentration von 1:25000 wieder.

Erythrosin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

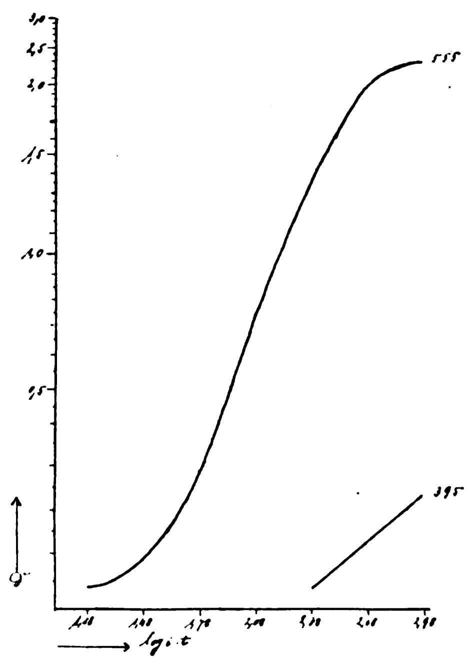
Expositionszeit		Eigenwirkung des Chlorsilbers	D Max. 395 $\mu\mu$	D Min. 435 $\mu\mu$	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	Max. der Sensibilisierung	D Max. 555 $\mu\mu$
Sek.	log $i.t$						
15	1,18	—	—	—	550—560	550—560	0,04
30	1,48	—	—	—	530—575	545—575	0,09
60	1,78	—	—	—	515—585	540—575	0,29
120	2,08	—	—	—	500—595	535—580	0,74
240	2,38	→ 400	0,03	—	485—600	520—585	1,34
480	2,68	→ 410	0,13	—	460—605	500—590	1,96
960	2,98	←→	0,23	0,09	→610	480—600	2,28

Empfindlichkeitskurven.



Figur 3.

Gradationskurven.



Figur 4.

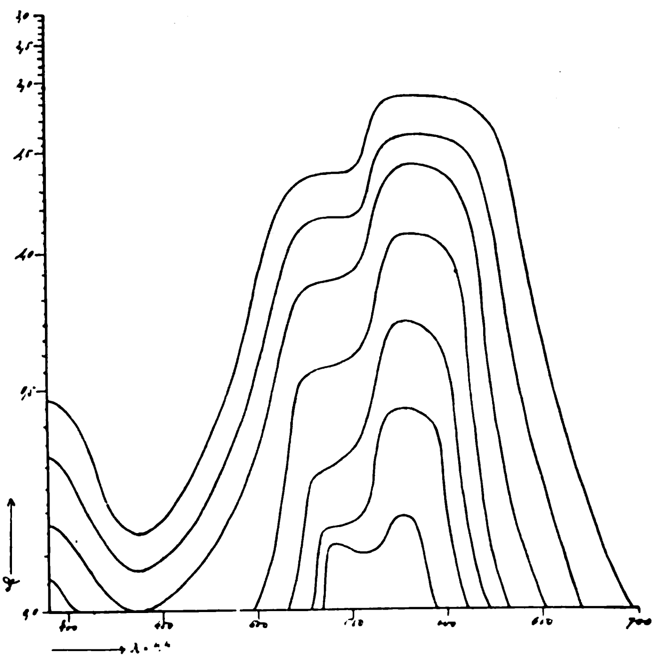
Äthylrot-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Zur Feststellung der günstigsten Konzentrationen des Sensibilisierungsbades für Chlorsilbergelatine wurden Äthylrotlösungen 1:50000, 1:75000, 1:100000, 1:150000 und 1:200000 unter Zugabe einiger Tropfen Ammoniak angesetzt, Chlorsilberplatten

hierin 3 Minuten gebadet, die gleiche Zeit gewässert, schnell getrocknet, belichtet und entwickelt.

Die erreichte Farbenwirkung war innerhalb der Konzentrationsgrade 1:50000 bis 1:150000 ziemlich übereinstimmend und nahm erst bei der Verdünnung des Bades auf 1:200000 deutlich ab. Als bestes Negativ wurde das einer Badkonzentration 1:75000 entsprechende angesehen, und die Kurven daher nach diesem festgelegt.

Empfindlichkeitskurven.



Figur 5.

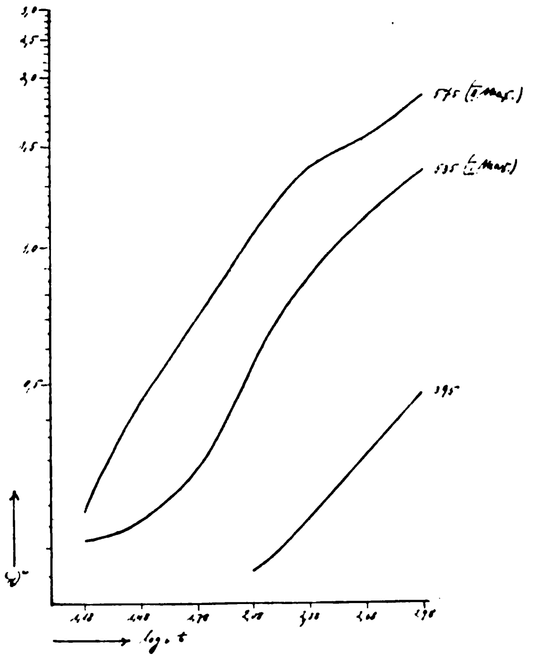
Äthylrot-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Expositionszeit Sek.	Expositionszeit log *i.t*	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 535 μμ	D Min. 555 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 575 μμ
15	1,18	—	—	—	535—590	535—545	0,12	0,10	565—585	0,18
30	1,48	—	—	—	525—610	530—545	0,16	0,19	560—595	0,45
60	1,78	—	—	—	515—620	525—545	0,28	0,36	560—600	0,70
120	2,08	→405	0,06	—	500—630	520—545	0,55	0,63	555—605	1,07
240	2,38	←→	0,17	—	→650	515—545	0,87	0,92	555—615	1,41
480	2,68	←→	0,32	0,07	→670	515—545	1,14	1,17	555—620	1,58
960	2,98	←→	0,47	0,16	→695	515—545	1,39	1,44	555—630	1,84

Pinaverdol-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Wie beim Äthylrot wurden schwach ammoniakalische Farbstofflösungen der Konzentration 1 : 50000, 1 : 75000, 1 : 100000, 1 : 150000 und 1 : 200000 nebeneinander zum Baden von Chlorsilberplatten verwandt. Ausgemessen wurde die in dem Farbbade 1 : 75000 sensibilisierte Platte.

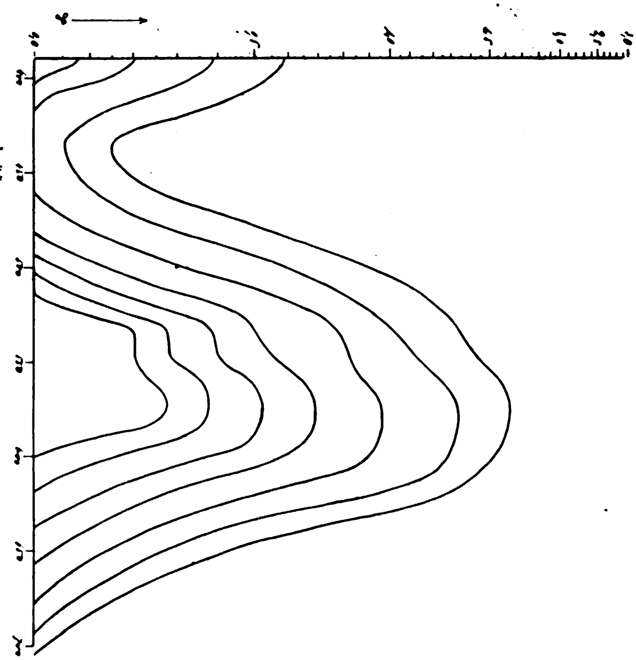
Gradationskurven.



Figur 6.

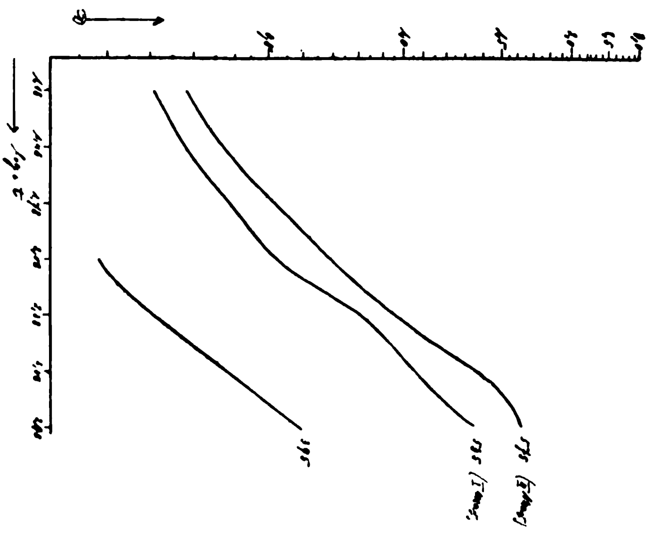
Pinaverdol-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Expositions zeit Sek.	log i.t	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 535 μμ	D Min. 550 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 575 μμ
15	1,18	—	—	—	515—600	530—540	0,21	0,21	560—585	0,28
30	1,48	—	—	—	500—620	525—540	0,28	0,30	555—590	0,37
60	1,78	—	—	—	490—640	525—545	0,38	0,41	555—595	0,52
120	2,08	→400	0,08	—	480—660	520—545	0,51	0,56	555—600	0,69
240	2,38	→415	0,21	—	460—680	515—545	0,80	0,83	555—610	0,96
480	2,68	←→	0,39	0,06	→700	515—545	1,04	1,14	550—620	1.35
960	2,98	←→	0,59	0,15	→700	515—545	1,35	1,46	550—625	1,62



Empfindlichkeitskurven.

Figur 7.



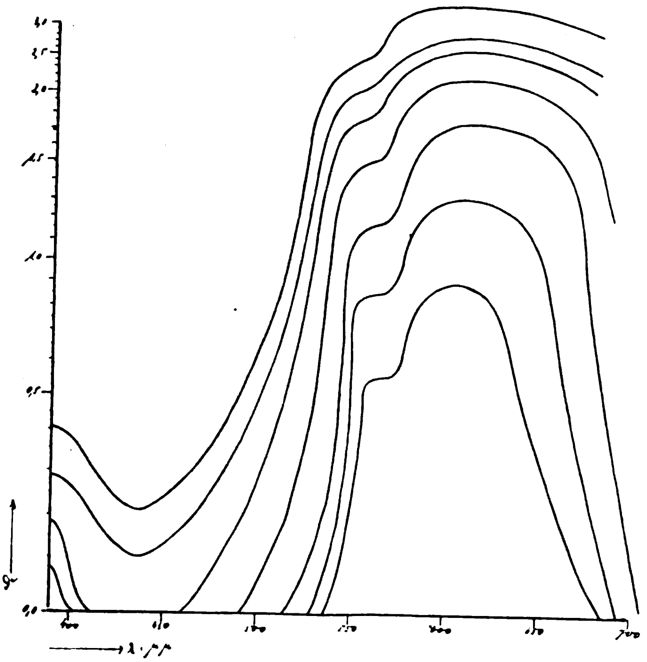
Gradationskurven.

Figur 8.

Cyanin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Cyanin wurde in 7 verschiedenen Konzentrationen zur Sensibilisierung der Chlorsilbergelatine angewandt: 1 : 25000, 1 : 50000, 1 : 100000, 1 : 150000, 1 : 200000 und 1 : 300000, von denen alle mit Ausnahme der letzten zu annähernd übereinstimmenden Negativen führten. Ausgemessen wurde die Platte, welche in der Lösung 1 : 100000 gebadet worden war und die augenscheinlich besten Spektralbänder zeigte.

Empfindlichkeitskurven.



Figur 9.

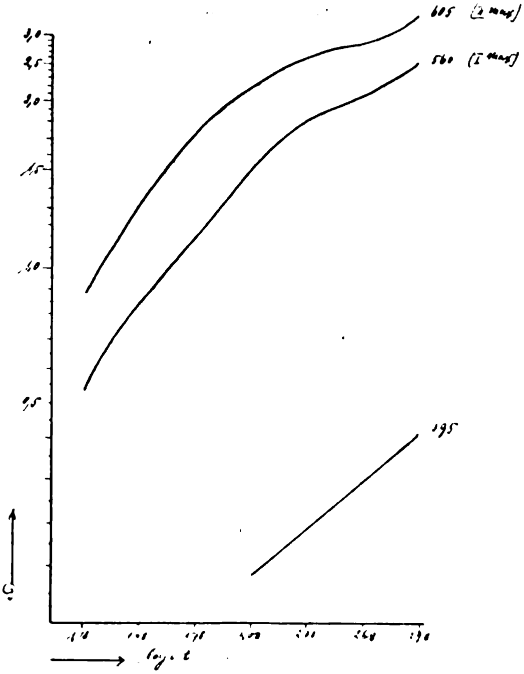
Cyanin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Expositionszeit Sek.	log *i.t*	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 560 μμ	D Min. 570 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 605 μμ
15	1,18	—	—	—	540—685	555—565	0,54	0,55	580—630	0,89
30	1,48	—	—	—	530—695	550—565	0,85	0,87	575—650	1,32
60	1,78	—	—	—	515——➤	545—565	1,16	1,21	575—670	1,73
120	2,08	—➤400	0,08	—	490——➤	540—565	1,50	1,55	570—680	2,18
240	2,38	—➤410	0,19	—	460——➤	535——➤	1,80	2,10	——➤690	2,60
480	2,68	➤——➤	0,29	0,10	➤———➤	535——➤	2,07	2,39	——➤695	2,80
960	2,98	➤——➤	0,41	0,21	➤———➤	530——➤	2,50	3,10	——➤700	3,40

Dicyanin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

Die Sensibilisierung mit Dicyanin blieb sich bei den Konzentrationen der Bäder 1:25000, 1:50000, 1:75000 und 1:100000 ziemlich gleich, erreichte mit der letztgenannten die anscheinend beste Wirkung, nahm jedoch von der Verdünnung auf 1:150000 an merkbar ab.

Gradationskurven.



Figur 10.

Dicyanin-Chlorsilbergelatine-Badeplatte.

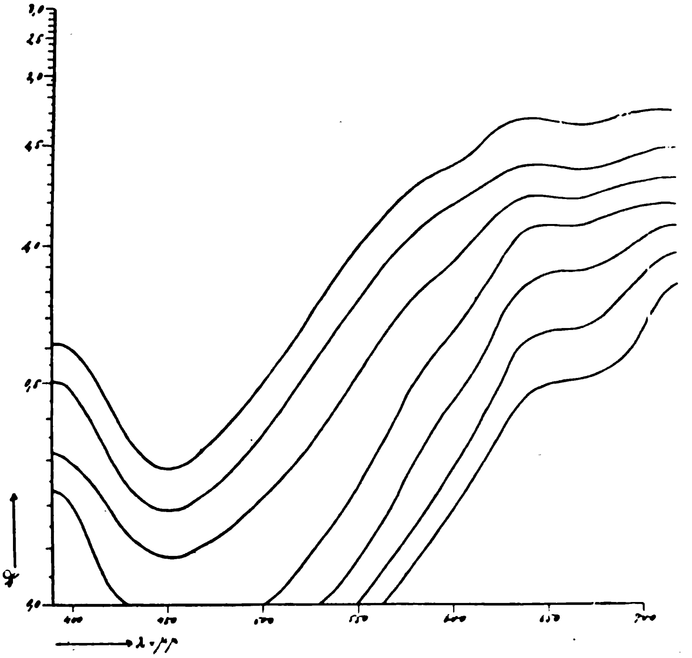
Expositionszeit Sek.	log i.t	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 450 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 580 μμ	D Min. 600 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 640 μμ	D Min. 675 μμ	III Max. der Sensibilisierung	D III Max. 720 μμ
15	1,18	—	—	—	560→	——→	0,07	0,18	630—650	0,52	0,52	700→	0,83
30	1,48	—	—	—	550→	——→	0,14	0,27	630—650	0,62	0,67	700→	0,95
60	1,78	—	—	—	530→	575—585	0,30	0,44	625—650	0,82	0,88	700→	1,08
120	2,08	→425	0,23	—	500→	575—585	0,49	0,64	625—660	1,07	1,10	700→	1,18
240	2,38	→	0,32	0,08	←→	570—590	0,70	0,90	625—660	1,20	1,22	700→	1,30
480	2,68	→	0,51	0,18	←→	——→	1,03	1,18	620—660	1,38	1,36	700→	1,47
960	2,98	→	0,62	0,28	←→	——→	1,26	1,38	620—660	1,65	1,61	700→	1,68

b) Ungereifte, in der Emulsion selbst gefärbte Chlorsilbergelatineplatten.

Herstellung und Verarbeitung der Platten.

Als Mutteremulsion diente hierzu eine in genau der gleichen Weise angesetzte neutrale ungereifte Chlorsilbergelatine wie für die Badeplatten; um jedoch deren Anfärbung zu erleichtern und tun-

Empfindlichkeitskurven.



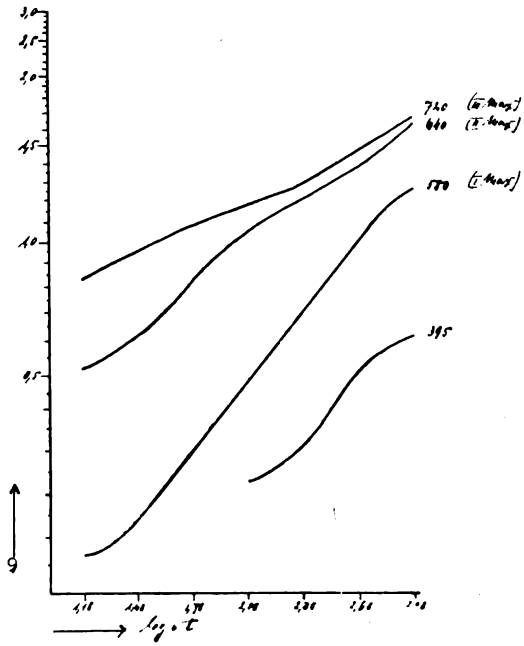
Figur 11.

lichst gleichmäßig zu bewirken, wurden die Emulsionsnudeln vor dem Vergießen einer dreimonatlichen Behandlung mit Alkohol unterworfen. Vor der Verarbeitung der Emulsion wurde der Alkohol seinerseits wieder durch Wasser verdrängt, nach dem Einschmelzen das ursprüngliche Volumen wiederhergestellt, und schließlich kleine genau bestimmte Portionen zur Anfärbung mit den gleichfalls genau abgemessenen Farbstofflösungen gemischt.

Verhalten einer ungereiften Chlorsilbergelatineplatte.

Eine mit der zur Anfärbung dienenden Mutteremulsion hergestellte Trockenplatte ergab ein nur unwesentlich längeres und dichteres Band der Eigenempfindlichkeit gegenüber der in gleicher Weise angesetzten neutralen, jedoch sofort vergossenen Emulsion, welche für die Badeplatten Verwendung gefunden hatte.

Gradationskurven.



Figur 12.

Verarbeitung der Emulsionsplatten und Veranschaulichung der aus den Negativen festgelegten Dichtigkeitswerte durch Kurven.

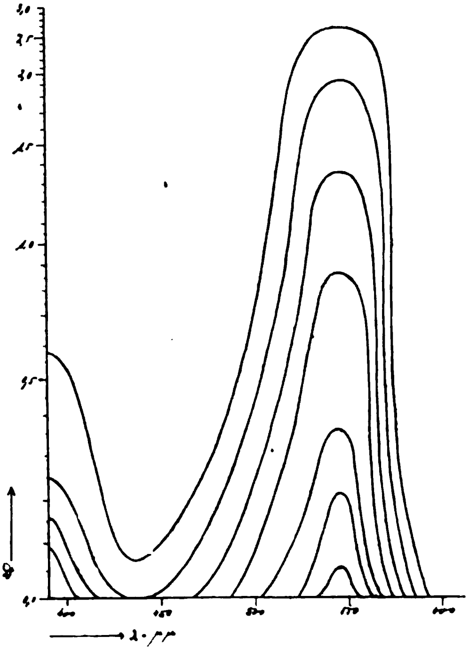
Von der Durcharbeitung mit allen eingangs genannten Farbstoffen seien hier nur die mit Eosin, Äthylrot und Cyanin erhaltenen Resultate in Tabellen und Kurvenform wiedergegeben.

Eosin-Chlorsilbergelatine-Emulsionsplatte.

Von den in der Emulsion selbst mit Eosin in verschiedenen Mengenverhältnissen gefärbten Platten kam die beste Wirkung der

einer Menge von 6 ccm Farbstofflösung 1 : 500 pro Liter entsprechenden Platte zu, welche daher auch ausgemessen wurde. In ihrem ganzen Charakter entsprach diese Emulsionsplatte ungefähr der in der Farbstofflösung 1 : 50000 hergestellten Badeplatte, erreichte also trotz ihres relativ hohen Farbstoffgehaltes nicht die beste Eosinbadeplatte an Deckung.

Empfindlichkeitskurven.



Figur 13.

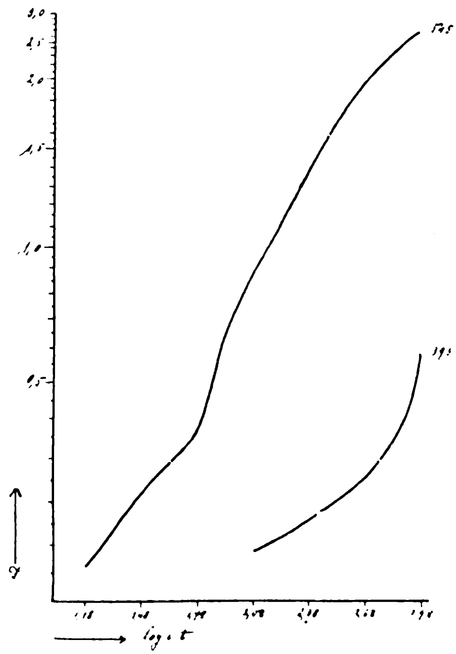
In der Emulsion gefärbte Eosin-Chlorsilbergelatineplatte.

Expositionszeit Sek.	Expositionszeit log $i \cdot t$	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 $\mu\mu$	D Min. 435 $\mu\mu$	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	Max. der Sensibilisierung	D Max. 545 $\mu\mu$
15	1,18	—	—	—	535—555	540—550	0,06
30	1,48	—	—	—	525—560	540—550	0,22
60	1,78	—	—	—	500—565	535—555	0,37
120	2,08	→405	0,09	—	485—570	535—560	0,87
240	2,38	→415	0,16	—	470—580	530—565	1,35
480	2,68	← →	0,25	—	→585	530—570	1,93
960	2,98	← →	0,58	0,07	→590	520—570	2,69

Äthylrot-Chlorsilbergelatine-Emulsionsplatte.

Bei allen in der Emulsion selbst gefärbten Versuchsplatten trat die sensibilisierende Wirkung deutlich hervor, war aber im Vergleich zu den Badeplatten an Ausdehnung geringfügig zu nennen, da sie im besten Falle der mit 6 ccm Farblösung 1 : 1000 pro Liter versetzten Emulsion nur jener in dem Farbbade 1 : 200000 sensibilisierten Platte an Wirksamkeit gleichkam.

Gradationskurven.



Figur 14.

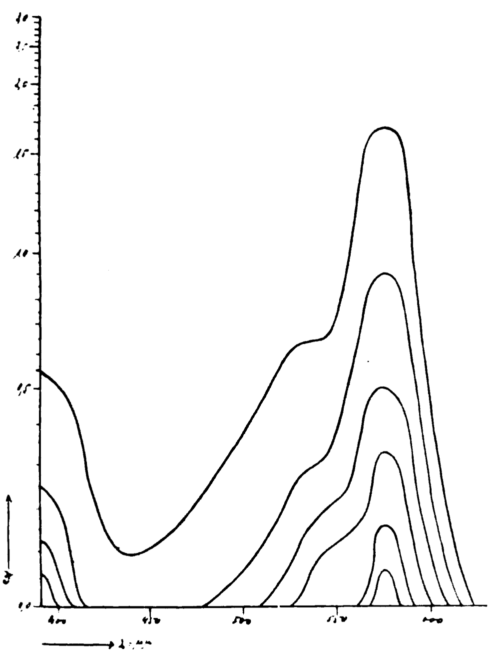
In der Emulsion gefärbte Äthylrot-Chlorsilbergelatineplatte.

Expositionszeit Sek.	log i.t	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 535 μμ	D Min. 555 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 575 μμ
15	1,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,48	—	—	—	570—580	—	—	—	570—580	0,07
60	1,78	—	—	—	560—590	—	—	—	570—580	0,17
120	2,08	→ 400	0,06	—	530—600	535	0,05	0,13	570—585	0,33
240	2,38	→ 410	0,12	—	510—610	535	0,16	0,24	565—585	0,50
480	2,68	→ 415	0,25	—	480—615	530—540	0,30	0,49	565—585	0,99
960	2,98	← →	0,54	0,08	→ 625	525—545	0,64	0,91	565—585	1,68

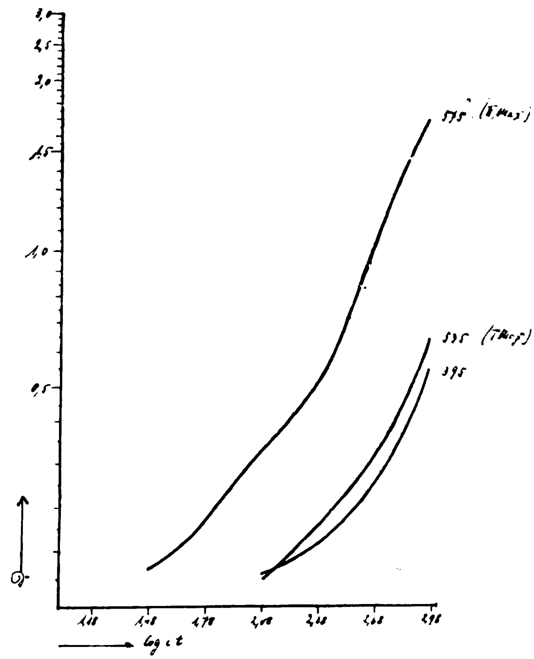
Cyanin-Chlorsilbergelatine-Emulsionsplatte.

Die mit 6 ccm Farbstofflösung 1 : 1000 pro Liter Emulsion sensibilisierte Platte war diejenige bester Wirksamkeit und wurde daher auch ausgemessen.

Empfindlichkeitskurven. Gradationskurven.



Figur 15.



Figur 16.

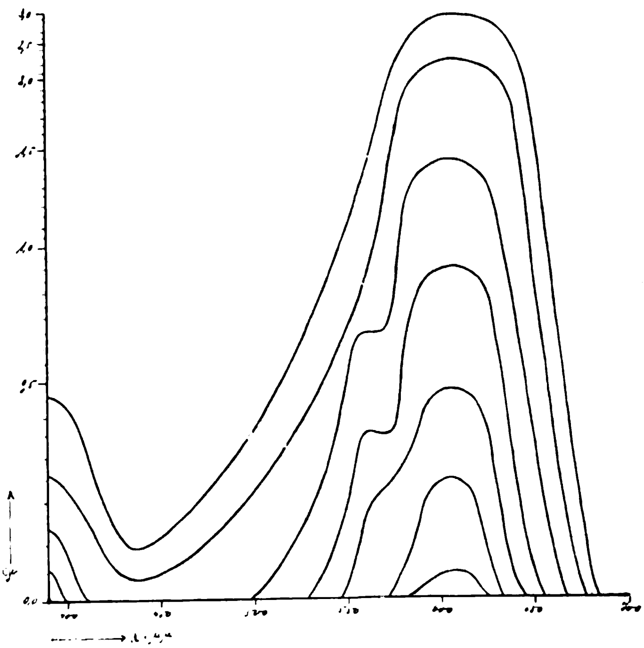
In der Emulsion gefärbte Cyanin-Chlorsilbergelatineplatte.

Expositionszeit Sek.	Expositionszeit log *i.t*	Eigenwirkung des Chlorsilbers	D E-Max. 395 μμ	D Min. 435 μμ	Gesamtwirkung der Sensibilisierung	I Max. der Sensibilisierung	D I Max. 560 μμ	D Min. 570 μμ	II Max. der Sensibilisierung	D II Max. 605 μμ
15	1,18	—	—	—	585—625	—	—	—	595—615	0,05
30	1,48	—	—	—	575—630	—	—	—	590—620	0,24
60	1,78	—	—	—	550—645	555—565	0,16	0,22	585—625	0,47
120	2,08	—➤400	0,06	—	530—655	555—565	0,36	0,34	580—630	0,90
240	2,38	—➤410	0,14	—	500—665	550—565	0,65	0,65	575—635	1,46
480	2,68	←—→	0,26	0,03	➤675	—	0,84	1,23	575—640	2,28
960	2,98	←—→	0,47	0,09	➤685	—	1,41	1,74	570—645	2,99

c) Gereifte Chlorsilbergelatine-Badeplatten.

Zwecks Feststellung, ob und wieweit das Reifungsstadium der Chlorsilbergelatine einen Einfluß auf die Sensibilisierung ausübe, wurde neben einer ungereiften Emulsion eine Silberoxydammoniakemulsion angesetzt, und diese einer halbstündigen Digestion bei 50° C ausgesetzt.

Empfindlichkeitskurven.



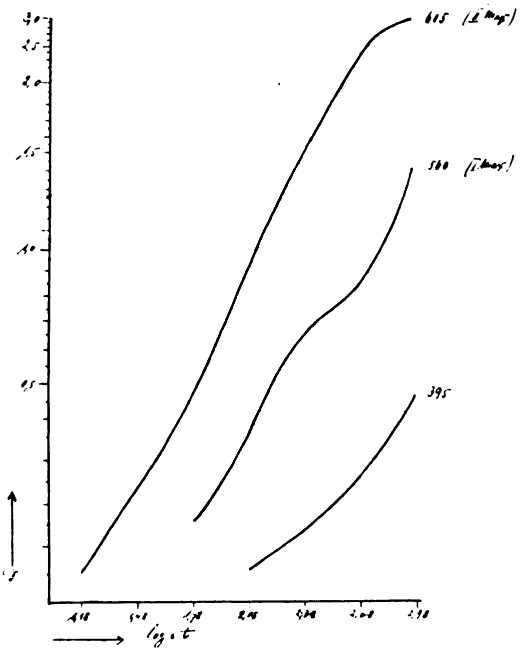
Figur 17.

Das zu der Silbernitratlösung zugegebene Ammoniak war so bemessen, daß der entstehende Niederschlag eben wieder in Lösung ging, im übrigen waren die Bedingungen der Bereitungs- und Verarbeitungsweise dieser Emulsion (Zusammensetzung, Temperaturen usw.) genau die gleichen wie bei der ungereiften eingehend beschrieben.

Da sich die Wirkungsweise der typischen Sensibilisatoren auf die Chlorsilbergelatine im wesentlichen bereits aus den vorangegangenen Versuchen ergeben hatte, wurde die Sensibilisierung

beiderlei Platten auf den Badeprozeß und die Farbstoffe Eosin und Isocol beschränkt. Wie früher wurden wieder die für dieselben ausprobierten günstigsten Konzentrationen 1 : 15000 bzw. 1 : 50000 benutzt, und die in diesen Farblösungen gebadeten Platten unter gleichen Bedingungen wie dort weiterverarbeitet und schließlich ausgemessen.

Gradationskurven.



Figur 18.

Von einer Wiedergabe der so gefundenen Zahlenwerte und der nach denselben konstruierten Kurven sei hier Abstand genommen, und bezüglich der sich daraus ergebenden Schlüsse auf die folgende Zusammenfassung der Resultate hingewiesen.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Ergebnisse der geschilderten Untersuchungen seien im folgenden unter allgemeinen Gesichtspunkten zusammengestellt:

I. Chlorsilbergelatine ist der Sensibilisierung durch Farbstoffe im allgemeinen leichter zugänglich als Bromsilbergelatine.

Die zur Erzielung der günstigsten Farbwirkung erforderlichen Farbstoffmengen sind für Bade- und direkt in der Emulsion gefärbte Platten meist geringere als bei Bromsilberplatten, und es nimmt unter sonst gleichen Umständen die Kraft der Sensibilisierung nur wenig mit wachsender Konzentration der Farblösungen zu.

Wie beim Bromsilber erhöht ein Zusatz von wenig Ammoniak die Wirksamkeit basischer Farbstoffe.

II. Die sensibilisierende Wirkung ist auch beim Chlorsilber abhängig von der Natur der einzelnen Farbstoffe, und deckt sich, soweit die geringe Zahl der untersuchten Sensibilisatoren einen derartigen Schluß zuläßt, mit der beim Bromsilber bekannten in bezug auf ihre ungefähre Ausdehnung und Zahl der Maxima und Minima.

Wie dort zeigten die herangezogenen Phtaleine eine einzige kräftige Maximalwirkung im Gelbgrün, sensibilisierten bei längerer Exposition bis etwa 600 $\mu\mu$, und ließen zwischen Eigen- und Farbenempfindlichkeit ein deutliches Minimum. Die Gradation ihrer Maxima war im Normalgebiet der Schwärzungskurven eine verhältnismäßig harte, jedoch vollzog sich der Übergang zu den beiden Phasen der Unter- und Überexposition nur allmählich.

Die Gruppe der Isocyanine und der Pinacyanole gab kräftige bis 700 $\mu\mu$ und darüber hinausreichende Sensibilisierungsbänder mit entsprechenden Maximalwirkungen wie beim Bromsilber. Die am weitesten in das rote Ende reichende Ausdehnung der Spektralbänder verursachten Pinacyanol und Isocol, Pinaverdol beschränkte sich mehr auf die orangefarbene und gelbgrüne Spektralzone, Äthylrot zeigte die verhältnismäßig gleichmäßigste Wirkung. Die Schwärzungskurven nahmen im allgemeinen einen weniger steilen Verlauf als die der Phtaleine, zeigten also ein weicheres Arbeiten an; Schwelle und Überexposition waren nur vereinzelt vorhanden.

Von den Cyaninen war das Dicyanin der für Rot wirksamere Sensibilisator, stand jedoch im Gelbgrün und Grün dem Cyanin nach. Die Gradation verhielt sich ähnlich wie bei den Isocyaninen.

Diazoschwarz endlich sensibilisierte zwar gleichfalls bis in das brechbare Ende des Spektrums, verlieh den Platten jedoch in Übereinstimmung mit den Sensibilisierungsresultaten von Neuhauß[10]) bei Lippmann-Emulsionen eine nur äußerst geringe Allgemeinempfindlichkeit.

Entgegen der beim Bromsilber zutreffenden Wirkungsweise verbreiterten sich die ungefähr gleicher Schwärzung entsprechenden

Sensibilisierungsbänder beim Chlorsilber mit wachsender Belichtung schneller gegen Blau und Violett und langsamer gegen Rot. Anscheinend in direktem Zusammenhang mit dieser vom Bromsilber abweichenden Ausbreitung der Farbenwirkung war die Lage der Maxima gefärbter Chlorsilbergelatine nicht immer die gleiche wie dort, und zwar bewegten sich diese Verschiebungen fast ausschließlich in der Richtung gegen das violette Ende des Spektrums. Am wenigsten auffällig bei den Phtaleinen in die Erscheinung tretend, betraf diese Verschiebung jedoch bei den Farbstoffen mit mehreren Maximalwirkungen nicht immer alle Maxima gleichzeitig, sondern beschränkte sich meist auf die gegen Rot zu gelegenen.

III. Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Eigen- und Farbenwirkung lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei sämtlichen Versuchsplatten eine mehr oder minder erhebliche Steigerung der Eigenempfindlichkeit durch die Sensibilisierung zu konstatieren war, daß die Farbenwirkung jedoch trotzdem das Chlorsilbermaximalgebiet fast ausnahmslos noch bedeutend übertraf. Beide lieferten bei längerer Belichtung in allen Fällen ein geschlossenes Band, ließen jedoch in der Gegend um 450 $\mu\mu$ ein mehr oder weniger ausgedehntes Minimum zwischen sich.

Eine Beeinflussung der Lage des bei 395 $\mu\mu$ bestimmten Eigenmaximums der Chlorsilbergelatine infolge der Sensibilisierung konnte nirgends festgestellt werden. Die Gradation für diese Wellenlänge paßte sich meist dem individuellen Verhalten der einzelnen Farbstoffe derart an, daß ihre Kurve jenen der Farbstoffmaxima angenähert parallel lief.

IV. Von den beiden Sensibilisierungsmethoden, nämlich der direkten Anfärbung der noch flüssigen Emulsion mit dem Farbstoff einerseits und des Badeprozesses der fertigen trockenen Platten andererseits, führte analog wie beim Bromsilber, das letztere Verfahren in bezug auf Farbenempfindlichkeit zu den günstigeren Resultaten.

Die neben der Farbenempfindlichkeit der Platten in Frage kommende Gradation erlitt durch die Anfärbemethode entweder keine, oder nur eine geringe Beeinflussung derart, daß einzelne Emulsionsplatten durch einen steileren Verlauf ihrer Schwärzungskurven eine etwas härtere Gradation anzeigten.

V. Das Reifungsstadium der Chlorsilbergelatine beeinflußt den Grad ihrer Sensibilisierung, und zwar ist ungereiftes Chlorsilber der-

selben leichter zugänglich als gereiftes; je nach der Natur des angewandten Farbstoffes tritt dieser Unterschied mehr oder minder deutlich hervor.

Eine Verschiebung der Maxima der Farbenwirkung durch den Reifungsprozeß war nicht zu erkennen, und auch die Lage des Eigenmaximums der Chlorsilbergelatine blieb entgegen den von Eder[11]) darüber für Bromsilber gemachten Angaben anscheinend unverändert. Unabhängig von dem Reifungsstadium war ferner stets eine Erhöhung der Eigenempfindlichkeit infolge der Sensibilisierung zu verzeichnen, doch kann bei der Schwierigkeit genauester Dichtemessungen der annähernd gleich starken Silberniederschläge auf den Vergleichsplatten, und mit Rücksicht darauf, daß der bräunliche Farbenton des reduzierten Silbers, wie er erhalten wurde, nur schwer mit dem grauschwarzen Vergleichsfelde des Photometers in Einklang zu bringen war, nicht gesagt werden, ob diese Erhöhung der Eigenwirkung mehr oder weniger zugunsten eines der beiden Reifungsstadien vor sich geht.

Photochemisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule
Berlin-Charlottenburg. 1908.

Anmerkungen.

1) Phot. Corresp. **1884.** 143 u. 280. — Eders Jahrb. **1902.** 525. — Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse **II.** 134. u. **III.** 56.

2) Englisch, Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine 1901.

3) Bericht der Wiener Akademie. **IIa.** 107 u. 109. — Phot. Corresp. **1900.** — Eders Handb. **III.** 268 ff.

4) Z. f. Reprod. Techn. **1906.** 35.

5) Eders Jahrb. **1893.** 18. — Eders Handb. **III.** 235. — Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse **II.** 67.

6) Phot. Corresp. **1885.** 374. — Eders Handb. **III.** 727.

7) Phot. Corresp. **1885.** 373. — Eders Handb. **III.** 731.

8) Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse **II.** 136.

9) Atelier d. Phot. **1904.** 13. — Eders Jahrb. **1904.** 385.

10) Eders Jahrb. **1901.** 121.

11) Eders Handb. **III.** 143.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Arbeit kam mir eine kritische Bemerkung über meine Untersuchungen von Herrn J. M. Eder (Photogr. Korresp. 1908, S. 531) zu Händen. Infolge derselben sah ich mich veranlaßt, eine Untersuchung anzustellen, ob die benutzten Prismen etwa tatsächlich die von mir beobachtete Abweichung des Eigenmaximums der Chlorsilbergelatine gegen die von Eder beobachtete durch selektive Absorption erklären konnten. Dies war von vornherein sehr unwahrscheinlich, weil die Prismen aus äußerst leichtem, scheinbar vollkommen farblosem Flintglas hergestellt waren. Um aber die Frage zur definitiven Entscheidung zu bringen, wurden folgende Versuche angestellt: Mittels eines Gitterspektrographen wurde das Licht einer brennenden Auerlampe einmal unter Vorschaltung der beiden gegeneinander um 180° gedrehten Prismen und einmal ohne Vorschaltung derselben photographiert. Die entstandenen Spektrogramme wurden mit dem Martensschen Photometer ausgemessen und hierbei festgestellt, daß die gemessenen Schwärzungskurven innerhalb des Bereiches zwischen 380 und 400 $\mu\mu$ parallel liefen. Eine selektive Absorption des Flintglases in diesem strittigen Bereich war also nicht vorhanden.

Der Unterschied zwischen meiner Feststellung und der älteren Ederschen Feststellung dürfte daher dahin zu deuten sein, daß die scheinbare Verlagerung des Maximums der Wirkung der Chlorsilbergelatine auf die Verwendung eines Gitterspektroskops durch Eder zurückzuführen ist. Alle Diffraktionsgitter sind ja bekanntlich dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die Helligkeitsverteilung innerhalb des Spektrums starken Anomalien unterworfen ist, die von Gitter zu Gitter verschieden sind und durch die zufälligen Formen der Furchen bedingt werden.

Schärfentiefe korrigierbar?

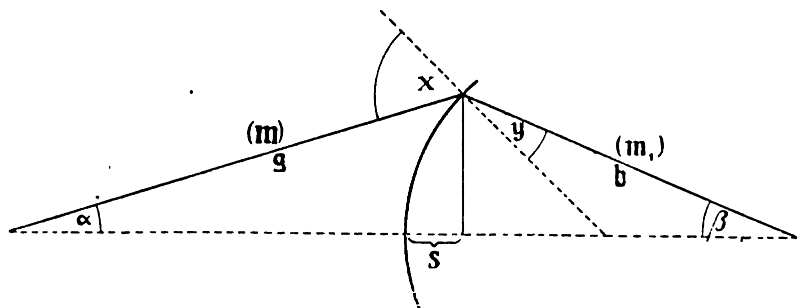
Von

W. Schmidt.

Mit 7 Figuren.

I.

Vorausgesetzt, daß wir es mit unendlich wenig zur Achse geneigten Lichtstrahlen zu tun haben, und eine Reihe durchsichtiger Medien von sphärisch gekrümmten Flächen, deren Krümmungsradien alle auf einer Geraden (der optischen Achse) liegen, begrenzt wird, gelten in bezug auf den Strahlengang folgende Formeln (Figur 1):



Figur 1.

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{r_1}(1 - m_1) + \frac{m_1}{g} \\ a_2 &= \frac{1}{r_2}(1 - m_2) + \frac{m_2}{b_1 + d_1} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ a_n &= \frac{1}{r_n}(1 - m_n) + \frac{m_n}{b_{n-1} + d_{n-1}} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

In dieser Reihe bedeutet b die Bildweite und a den reziproken Wert derselben, r den Krümmungsradius der jeweiligen Begrenzungsfläche und m das Verhältnis der Brechungsexponenten je zweier aufeinander folgender Medien, g die Gegenstandsweite unter der Voraussetzung divergenten Strahleneinfalls und d den Scheitelabstand zwischen je zwei Medien (auf der Achse).

Durch die Einführung des (auch sonst gebräuchlichen) g sind die Formeln schon ein wenig spezialisiert. Wir müssen aber damit noch einige Schritte weitergehen, wenn — wie es hier geschehen soll — der bis dato für unkorrigierbar gehaltene Linsenfehler, nämlich die „Tiefenaberration" der photographischen Objektive behandelt werden soll. Ein solches Objektiv besteht aus einzelnen Glaslinsen

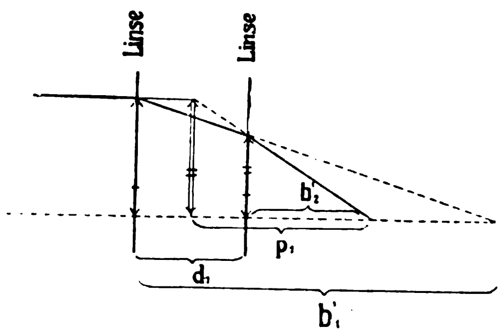
verschiedener Dichte, die in atmosphärische Luft eingebettet und in einem gewissen Abstande voneinander (der manchmal gleich Null wird) montiert sind. Die (relativen) Brechungsexponenten dieser Linsen mögen nacheinander (von rechts nach links) sein:

$$n_1 \; n_2 \; n_3 \; \ldots\ldots$$

Dann gehen die Formeln (1) über in:

$$\left.\begin{aligned}
a_1 &= \frac{1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n_1}\right) + \frac{1}{g} \cdot \frac{1}{n_1} \\
a_2 &= \frac{1}{r_2}(1 - n_1) + \frac{n_1}{b_1 + d_1} \\
a_3 = \frac{1}{b_3} &= \frac{1}{r_3}\left(1 - \frac{1}{n_2}\right) + \frac{\frac{1}{n_2}}{b_2 + d_2} \\
a_4 = \frac{1}{b_4} &= \frac{1}{r_4}(1 - n_2) + \frac{n_2}{b_3 + d_3} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Es ist zu bemerken, daß die d mit den ungeraden Indizes die Linsendicken, die mit den geraden Indizes die Linsenabstände bezeichnen. Ferner ersieht man aus den gleichlautenden Brechungs-



Figur 2.

exponenten, daß man gut tun wird, immer zwei Formeln zur Vereinfachung zusammenzuziehen, also die Bildweite, statt auf die einzelnen Krümmungsflächen auf je zwei zu beziehen. Den Weg, der zu diesem Zweck eingeschlagen wird, findet man, wenn man den allgemeinen mathematischen Ausdruck für die Äquivalentbrennweite unter Berücksichtigung der einzelnen Krümmungsflächen bildet (Figur 2):

$$p = \frac{b'_n}{z_1' \ldots z'_{n-1}} \qquad (3)$$

worin b' die jeweilige Bildweite bei parallelem Strahleneinfall bedeuten und:

$$\left.\begin{aligned} z_1' &= 1 + \frac{d_1}{b_1'} \\ z_2' &= 1 + \frac{d_2}{b_2'} \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \quad (3a)$$

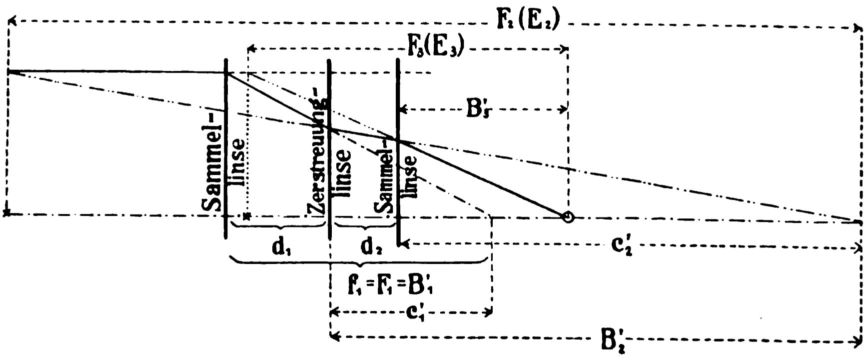
Dieser Ausdruck für p nimmt eine besondere Form an, wenn wir die Äquivalentbrennweite unter Berücksichtigung der Linsen (und nicht mehr der Einzelflächen) aufstellen. Ferner wird es sich im Verlauf der Arbeit als zweckmäßig erweisen, zwischen Linsendicken und Abständen der Linsen durch besondere Buchstaben zu unterscheiden.

II.

Wir lassen zunächst die Linsendicken gleich Null sein, also gemäß (2):

$$d_2 = d_4 = d_6 = \ldots = 0,$$

dann sind die Abstände der Linsen entsprechend $d_1\ d_3\ d_5 \ldots$, wofür wir einführen $\partial_1\ \partial_2\ \partial_3 \ldots$ Ferner werden bezeichnet mit $f_1\ f_2\ f_3 \ldots$ die Brennweiten der Einzellinsen und mit F die Äquivalentbrenn-



Figur 3.

weite des ganzen Systems. Die übrigen Bezeichnungen ergeben sich leicht aus der Figur 3, die für drei Linsen eingerichtet ist. Es verhält sich:

$$\frac{f_1}{c_1'} = \frac{F_2}{B_2'}; \quad F_2 = f_1 \frac{B_2'}{c_1'}$$

ferner:

$$\frac{F_2}{c_2'} = \frac{F_3}{B_3'};\quad F_3 = F_2 \frac{B_3'}{c_2'}$$

daraus:

$$F_3 = f_1 \frac{B_2'}{c_1'} \frac{B_3'}{c_2'}$$

und allgemein:

$$F = f_1 \frac{B_2'}{c_1'} \cdot \cdot \cdot \frac{B_n'}{c_{n-1}'} \tag{4}$$

Die unbekannten B' und c' sind aus folgenden Gleichungen zu finden:

$$B_1' + \partial_1 = c_1' \qquad B_1' = f_1$$

$$B_2' + \partial_2 = c_2' \qquad B_2' = \frac{c_1' f_2}{c_1' + f_2}$$

$$B_3' + \partial_3 = c_3' \qquad B_3' = \frac{c_2 f_3}{c_2' + f_3}$$

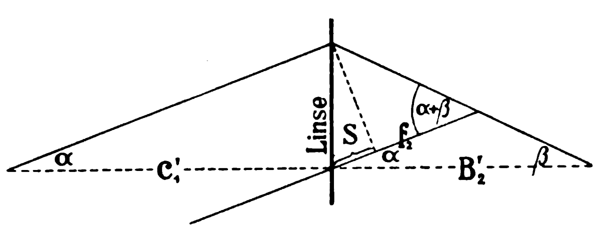
$$\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

Die linke Formelreihe ist ohne weiteres aus der Figur 3 abzulesen. Die Ableitung der zweiten Formelreihe geschieht in folgender Weise:

Behalten wir die Definition der optischen Arbeit, wie sie für einfache Krümmungsflächen gegeben wird, bei, so ergibt sich laut Figur 4 für unsere dickenlose Linse bei sehr kleinen Winkeln eine optische Arbeit von:

$$a' = x - y = \alpha + \beta.$$

Wir können diese Gleichung auch aus der Figur 1 finden, wenn wir die brechende Fläche derselben uns aus der Wirkung von zwei Flächen zusammengesetzt denken, dadurch daß die beiden unendlich



Figur 4.

nah aneinander gerückt wurden. Ferner ist, wie bei der einfachen Krümmungsfläche, wo die optische Arbeit gleich der reziproken Flächenbrennweite ist, bei der Linse die optische Arbeit gleich der reziproken Linsenbrennweite (Figur 4):

$$\operatorname{tg}(x - y) = \frac{1}{f_2} = \alpha + \beta.$$

Schließlich ist:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{c_1'}, \text{ und } \operatorname{tg} \beta = \frac{1}{B_2'}$$

und somit in unserm Falle:

$$\frac{1}{f_2} = \frac{1}{c_1'} + \frac{1}{B_2'}; \quad B_2' = \frac{c_1' f_2}{c_1' - f_2},$$

ebenso:

$$B_3' = \frac{c_2' f_3}{c_2' - f_3}$$

. . . .

Das ist nichts anderes als die dioptrische Hauptformel, mit der wir hier also für die dickenlosen Linsen rechnen können. Die obigen Pluszeichen der rechten Formelreihe resultieren, weil bei einer Linsenkombination mit sammelnder Kraft die Gegenstandsweiten in bezug auf die einzelnen Linsen mit Ausnahme der ersten alle negativ sind.

Setzen wir nun die gefundenen B' und c' in die Gleichung (4) für die Äquivalentbrennweite ein, so geht sie für zwei Linsen über in:

$$F_2 = f_1 \frac{c_1' f_2}{f_1 + \partial_1 + f_2} \cdot \frac{1}{c_1'} = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 + \partial_1}$$

weiter ist:

$$F_3 = F_2 \frac{c_2' f_3}{c_2' + f_3} \cdot \frac{1}{c_2'} = F_2 \frac{f_3}{B_2' + \partial_2 + f_3}$$

$$= \frac{f_1 f_2 f_3}{(f_1 + \partial_1) f_2 + (f_1 + f_2 + \partial_1)(f_3 + \partial_2)} \text{ usw.} \tag{5}$$

Würde nun für diese Äquivalentbrennweite die dioptrische Hauptformel volle Gültigkeit haben, so wäre die Schärfentiefe — abgesehen von Einschränkungen, die bei der Knotenpunktbehandlung zur Sprache kommen — für alle Objektive der gleichen Brennweite ohne Rücksicht auf Bau und Größe der Einzelglieder die gleiche. Und Recht hätten die, welche behaupten: Schärfentiefe sei ein naturgesetzlicher Linsenfehler und somit überhaupt nicht korrigierbar.

Um die Wahrheit zu ermitteln, dürfen wir freilich bei unserer Untersuchung nicht von der dioptrischen Hauptformel ausgehen, sondern müssen bis zu ihrer Wurzel vordringen. Wir fragen daher, nachdem wir schon die Äquivalentbrennweite kennen, nach der Bildweite in bezug auf die entsprechende Linse, indem wir

die Bildweite auf dieselbe Weise ermitteln wie die Brennweite unter teilweiser Benutzung der Figur 3:

$$E = B_1 \frac{B_2}{c_1} \cdot \cdot \cdot \frac{B_n}{c_{n-1}} \tag{6}$$

Die Unbekannten ersetzen wir wiederum durch ihre bekannten Werte:

$$B_1 + \partial_1 = c_1 \qquad \text{und} \qquad B_1 = f_1 + \gamma = f_1 \varepsilon$$

$$B_2 + \partial_2 = c_2 \qquad\qquad B_2 = \frac{c_1 f_2}{c_1 + f_2}$$

$$\cdots\cdots \qquad\qquad \cdots\cdots$$

Nach Substitution in die Gleichung (6) ergeben sich:

$$\left.\begin{aligned} E_2 &= \frac{f_1 f_2 \varepsilon}{f_1 \varepsilon + f_2 + \partial_1} \\ E_3 &= \frac{f_1 f_2 f_3 \varepsilon}{(f_1 \varepsilon + \partial_1 + f_1 \varepsilon + f_2 + \partial_1)(f_3 + \partial_2)} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Tiefe, d. h. der Abstand der Bilder eines fernen und eines nahen Punktes läßt sich nun leicht ermitteln auf folgende Weise: $t = B_n' - B_n$.

Setzen wir in Gleichung (4) die Werte für c' ein, so ergibt sich:

$$F = \frac{B_1' \, B_2' \ldots B_n'}{(B_1' + \partial_1)(B_2' + \partial_2) \ldots (B'_{n-1} + \partial_{n-1})}$$

$$= \frac{B_n'}{(1 + A_1' \partial_1) \ldots (1 + A'_{n-1} \partial_{n-1})},$$

wenn wir einführen: $A' = \frac{1}{B'}$.

Setzen wir ferner $1 + A' \partial = Z'$, so wird:

$$F = \frac{B_n'}{Z_1' \ldots Z'_{n-1}}.$$

Analog ist:

$$E = \frac{B_n}{Z_1 \ldots Z_{n-1}},$$

so daß wir als Ausdruck für die Tiefe erhalten:

$$t = F(Z_1' \ldots Z'_{n-1}) - E(Z_1 \ldots Z_{n-1}), \tag{8}$$

wo bei konstanter Äquivalentbrennweite F die Einzelbrennweiten beliebig variieren können, aber in E für alle Untersuchungen eine jeweils konstante Gegenstandsweite berücksichtigt werden muß.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Kleine Mitteilungen.

Tageslichthervorrufung latenter Eindrücke der photographischen Platte. Wird eine photographische Platte (Schleußner-Bromsilber-Diapositiv-Platte) mit der empfindlichen Schicht auf ein Bleikreuz gelegt und während 12—24 Stunden in 2—3 cm Entfernung über einem mit 30 % H_2O_2 (Perhydrol-Merck) gefüllten Gefäß in einer Dunkelkammer gehalten, dann ist von einer Einwirkung nichts zu bemerken.

Setzt man diese Platte dem hellen Tageslicht aus, dann erscheint der Hintergrund, wo die Platte mit Blei bedeckt war, blau; wo das H_2O_2 am stärksten wirkte, erscheint die Stelle rahmfarbig. Dies ist am besten in der Durchsicht zu beurteilen und diese Erscheinung wird beständig, wenn man die Platte längere Zeit dem hellen Sonnenlicht aussetzt. Eine ganz merkwürdige Erscheinung tritt aber auf, wenn man die Platte durch Tageslicht „entwickelt" hat, ohne allzuviel Sonnenlicht zu gebrauchen; hält man solch eine Platte einige Zeit (eine Viertelstunde genügt schon) im Dunklen, dann werden die Stellen, wo das H_2O_2 weniger eingewirkt hat, violett bis rot und auch die Ränder des Kreuzes zeigen eine rote Grenzlinie, die aus violett in blau übergeht, was ich ebenfalls einer schwächeren H_2O_2 Einwirkung zuschreibe.

Diese Erscheinung scheint mir auch deshalb so merkwürdig, weil sonst das H_2O_2 bei der hochempfindlichen Platte viel stärker einwirkt, als bei der Diapositiv-Platte, während bei Tageslichthervorrufung der latenten Eindrücke gerade das entgegengesetzte geschieht.

A. P. H. Trivelli.

Clayden-Effekt und Solarisation. Wird eine Platte durch Vorbelichtung ins Solarisationsstadium gebracht, dann teilweise mit Funkenlicht nachbestrahlt, so schwärzt sich nach den Versuchen des Herrn M. Volmer die funkenbelichtete Stelle kräftig beim Entwickeln; wird nach der Funkenbestrahlung ein Teil der einfach- sowie der doppeltbelichteten Partie nochmals dem Tageslicht ausgesetzt, so zeigt die Stelle, welche drei Bestrahlungen (Tageslicht + Funkenlicht + Tageslicht) empfangen hat, die geringste Entwicklungsfähigkeit. Man kann also auf solarisierten Platten im Funkenlicht negative, nach Funkenbelichtung in gewöhnlichem Licht positive Bilder erhalten. — Die Stellen, welche den vorgeschrittensten Clayden-Effekt zeigen, bei denen also $S_{v+n} < S_v$ ist (vgl. diese Zeitschrift, Bd. **7**, S. 71), verhalten sich wie solarisierte Partien. — Dieser maximale Effekt wird durch ein Wasserbad zwischen Vor- und Nachbelichtung aufgehoben. — Eine den Schwellenwert nicht oder wenig überschreitende Vorbestrahlung mit Funkenlicht erhöht die Empfindlichkeit der Schicht. — Inwieweit die eigentümliche Veränderung der Schwärzungskurve bei Funkenbestrahlung durch das Bunsen-Roscoe-Schwarzschildsche Gesetz erklärt werden kann, soll die Diskussion der begonnenen quantitativen Messungen zeigen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 5.

Schärfentiefe korrigierbar?

Von

W. Schmidt.

Mit 7 Figuren.

Fortsetzung aus Heft 4.

III.

Wir wollen nun für unseren besonderen Zweck eine Kombination von zwei zunächst dickenlosen Linsen ins Auge fassen, weil daran über die Schärfentiefe am einfachsten und klarsten diskutiert werden kann. Gemäß den Ausführungen des voraufgehenden Abschnittes drücken wir die Äquivalentbrennweite unter Benutzung von nur bekannten Größen wie folgt aus:

$$F_2 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 + \partial} = F \tag{5a}$$

Da sie später gebraucht werden können, entwickeln wir noch die Gleichungen:

$$f_1 = F \frac{f_2 + d}{f_2 - F} \tag{5b}$$

$$f_2 = F \frac{f_1 + d}{f_1 - F} \tag{5c}$$

Die Bildweite für unsere Linsenkombination ist laut (7):

$$E_2 = \frac{f_1 f_2 \varepsilon}{f_1 \varepsilon + f_2 + \partial} \tag{7a}$$

Ferner ist nach Einsetzung der entsprechenden Werte:

$$Z' = 1 + A_1' \partial = \frac{B_1' + \partial}{B_1'} = \frac{f_1 + \partial}{f_1}$$

und:

$$Z = \frac{f_1 \varepsilon + \partial}{f_1 \varepsilon}.$$

Und laut (8) erhalten wir endlich die Tiefe:

$$t = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 + \partial} \cdot \frac{f_1 + \partial}{f_1} - \frac{f_1 f_2 \varepsilon}{f_1 \varepsilon + f_2 + \partial} \cdot \frac{f_1 \varepsilon + \partial}{f_1 \varepsilon}. \tag{8a}$$

Zur Beantwortung der Frage, ob die Tiefe konstant ist, formen wir diesen Ausdruck um:

$$t = F \frac{(f_2 + \partial) f_1}{f_1 g + (f_2 + \partial)(g + f_1)} + \frac{f_2 \partial}{f_1 + f_2 + \partial} - \frac{f_2 \partial}{f_1 \varepsilon + f_2 + \partial},$$

indem wir den Wert für ε einsetzen, nämlich:

$$\varepsilon = \frac{g}{g + f_1}.$$

Schließlich drücken wir noch die eine der variablen Linsenbrennweiten durch die andere und die Äquivalentbrennweite aus (5c) und erhalten:

$$t = \frac{F^2}{f_1 \frac{F + \partial}{f_1 + \partial} + g} \tag{8b}$$

Da in dieser Gleichung nur der Faktor f_1 variabel ist, so erkennt man leicht, daß das Glied $f_1 \frac{F + \partial}{f_1 + \partial}$ des Nenners positiv und möglichst groß sein muß, wenn die Tiefe t klein werden soll. Bei näherer Betrachtung aber zeigt sich, daß das nicht möglich ist. Nach unserer Herleitung ist nämlich F immer negativ und auf jeden Fall größer als ∂. Ob man daher f_1 positiv oder negativ wählt, es bleibt das Glied $f_1 \frac{F + \partial}{f_1 + \partial}$ nach wie vor negativ. Es kann sich also nur noch darum handeln, es möglichst klein zu machen. Und das wird erreicht, wenn man bei positiver Brennweite der Vorderlinse das f_1 möglichst klein nimmt, oder — wenn das nicht angängig ist — ein möglichst großes negatives f_1 wählt. Inwieweit man es mit dem einen oder anderen Fall zu tun hat, entscheidet die Frage, wann bei positivem oder negativem f_1 der Bruch $\frac{f_1}{f_1 + \partial}$ seinen kleinsten Wert erreicht. Es kommt also viel auf den Abstand der Linsen an. Außerdem ist für die Praxis ein negatives f_1 einzig und allein am Platze, denn das bedeutet, daß die Sammellinse vorn ist. Es ist also die Schärfentiefe bei einer Kombination aus zwei dickenlosen Linsen dann am größten (d. h. die Tiefe am kleinsten), wenn die Sammellinse von größtzulässiger Brennweite vorn steht. Je größer aber die Brennweite f_1 wird, desto kleiner wird die der hinteren Linse, die in allen Fällen eine Sammellinse bleibt, solange f_1 absolut größer als F ist. Das folgt aus der Formel (5a) für die Äquivalentbrennweite der Kombination.

Aber noch eine weitere Linsenkombination neben den bis jetzt erwähnten gibt es, der außerdem große praktische Bedeutung zu-

kommt: Die Kombination einer sammelnden Vorder- und zerstreuenden Hinterlinse, das Prinzip der Teleobjektive. Da wir es an dieser Stelle nur mit der Vorderlinse zu tun haben, können wir das Prinzip auch kennzeichnen, indem wir sagen, daß bei ihm die vordere Brennweite absolut kleiner ist als die Äquivalentbrennweite. Da sie aber negativ bleibt, so ist aus (8b) leicht ersichtlich, daß die Tiefe sich bei diesem Objektivtyp nur noch vergrößert, daß also — wie auch die Erfahrung lehrt — die Teleobjektive eine geringe Schärfentiefe haben.

Wollen wir das in diesem Abschnitt III Gesagte kurz zusammenfassen, so erhalten wir für die Abstufung der Schärfentiefe folgendes Schema. Lassen wir f_1 von einem kleinsten positiven Wert wachsen, so erhält man eine in die Praxis nicht eingeführte Linsenkombination aus einer vorderen Zerstreuungs- und hinteren Sammellinse, und es nimmt von einem Maximalwert ausgehend die Schärfentiefe allmählich ab. Lassen wir nun f_1 — hier nur gedacht — immer weiter bis unendlich wachsen, dann auf den negativen Ast überspringen und bis auf einen gewissen Wert steigen, so haben wir das System aus zwei Sammellinsen. Die Schärfentiefe aber nimmt bei der Richtung, in der wir mit f_1 weiter schreiten, ständig ab. Sie ist also bei diesem Linsensystem geringer als bei dem ersten. Weiter lassen wir f_1 (auf dem negativen Ast) wachsen. Es wird jetzt die Brennweite absolut kleiner als die Äquivalentbrennweite. Wir haben den Typ der Teleobjektive vor uns: vorn die Sammel-, hinten die Zerstreuungslinse.[1]) Die Schärfentiefe aber nimmt ständig ab. Sie ist also bei diesem letzten Typ kleiner als beim zweiten und erst recht kleiner als beim ersten.

Die Schärfentiefe ist somit veränderlich, sofern die Äquivalentbrennweite konstant bleibt und die Einzelbrennweiten variabel sind. Es zeigt nun weiter eine nähere Betrachtung der Formel (8b), daß das nur möglich ist auf Kosten der Gültigkeit der dioptrischen Hauptformel. Diese ist ja auch in Wirklichkeit nur ein Destillat aus vielen Begriffen und gibt weniger an, wie der Strahlengang ist, als wie er sein sollte. Ob es dennoch wünschenswert ist, immer den Strahlengang nach der Norm der dioptrischen Hauptformel zu korrigieren und sich damit nur auf zentralperspektivische Abbildung zu beschränken, bleibt dahingestellt. Zur möglichen Verminderung

[1]) Die gewöhnlichen Teleobjektive zeichnen sich noch dadurch vor der Kombination zweier Sammellinsen aus, daß der Abstand der Linsen groß ist.

der Schärfentiefe erhalten wir aus (8b) eine Formel, die der dioptrischen Hauptformel nur ähnlich sieht:

$$t = FZ' - EZ = F - \frac{F}{f_1 \frac{F + \partial}{f_1 + \partial} + g},$$

$$\frac{Z'}{E} - \frac{Z}{F} = \frac{1}{\frac{Z'}{Z}\left(f_1 \frac{F + \partial}{f_1 + \partial} + g\right) - F}.$$

Wird nun $\partial = o$, d. h. wird der Abstand der dickenlosen Linsen unendlich klein, so wird $Z = Z' = 1$ und die letzte Formel geht über in:

$$\frac{1}{E_0} - \frac{1}{g} = \frac{1}{F},$$

Auf diese Weise haben wir endlich die dioptrische Hauptformel erhalten für den Strahlengang bei der eingangs festgesetzten Winkelbedingung.

IV.

Wir gehen nun dazu über, nach gleichen Entwicklungen ähnliche Betrachtungen für endlich dicke Linsen einzustellen, wie sie in der Praxis eine Rolle spielen. Die Theoretiker alten Schlages hatten das beneidenswerte Glück, sich über die Schwierigkeiten an dieser Stelle mit einem kühnen Sprung hinwegzusetzen. Als Sprungbrett diente ihnen die Knotenpunkttheorie, die auf einen mehr oder minder zufälligen Strahlengang aufgebaut und nach Bedürfnis schnell, ja vorschnell verallgemeinert wurde. Lassen wir uns zusehen, indem wir hier zunächst eine Knotenpunktbetrachtung vorausschicken.

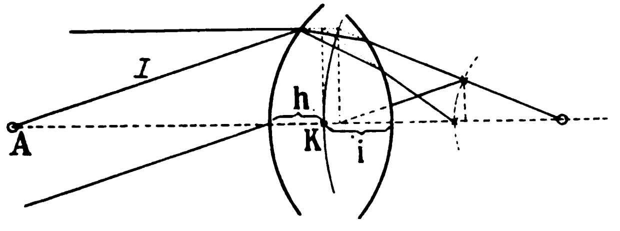
Der Abstand von zwei Linsenkrümmungsflächen sei — wie oben schon festgesetzt — d. Dann ist die Brennweite der ersten Linse laut (3) gleich:

$$f_1 = \frac{1}{a_2'(1 + a_1'd_1)}.$$

Die Brennweiten der übrigen Linsen ergeben sich ebenso. Von dem Brennpunkte um diese Strecke f_1 zurückgemessen, trifft man auf den sogenannten hinteren Kardinal- oder Knotenpunkt, die beide bekanntlich bei Linsen, die eingebettet in ein homogenes Medium, identisch sind. Läßt man nun das zur optischen Achse parallele Strahlenbündel, statt von links nach rechts, von rechts nach links

einfallen, so ergibt sich der andere Brennpunkt und von ihm auf die Linse zu im Abstande der Brennweite der sogenannte erste Knotenpunkt. Man hat nun herauszubringen versucht, daß diesen beiden Punkten eine immense Bedeutung für den Strahlengang zukommt. Das wäre auch schön und gut, wenn nur gewisse Voraussetzungen zutreffen möchten. Es müßten nämlich sich für beliebige Bildweiten dieselben Knotenpunkte ergeben wie für die willkürlich gewählte Bildweite (Brennweite), wenn der Gegenstand gerade unendlich fern ist. Dann hätte auch die dioptrische Hauptformel Gültigkeit, wie für dickenlose Linsen unter den bekannten Voraussetzungen. Auf die Vorteile der Theorie bei der Rechnung braucht hier nicht eingegangen zu werden.

Was hat es nun mit den Knotenpunkten auf sich und wie werden sie allgemein gefunden? In beschränktem Umfang ist diese Frage bereits beantwortet. Es ist aber festzuhalten, daß zunächst das Wort „Knotenpunkt" nur eine Festsetzung ist, der man also an sich keinen absoluten Wert beimessen oder gar daraus gleich Schlüsse ziehen darf. In der Figur 5 möge von einem leuchtenden Punkte der optischen Achse ein (divergenter Strahlenkegel auf eine im Hauptschnitt gezeichnete Linse fallen. Wir fassen einen dem Kegel angehörigen Strahl I näher ins Auge und seinen Gang durch



Figur 5.

die Linse und hinter der Linse. Verlängern wir nun den Bildstrahl rückwärts bis zum Schnitt mit der zur optischen Achse im Abstande der Scheitelhöhe des einfallenden Strahls I parallelen Geraden und fällen vom Schnittpunkte ein Lot auf die optische Achse, so haben wir den zweiten Knotenpunkt. Den ersten finden wir, wenn wir den Strahl in umgekehrter Richtung durch die Linse gehen lassen, wenn also der leuchtende Punkt vom Scheitel der hinteren Krümmungsfläche ebensoweit entfernt ist, wie er davor liegt und wir dann dieselbe Manipulation des Rückwärtsverlängerns und Lotfüllens vor-

nehmen. Diese Definition der Knotenpunkte ist umfassender als die oben aufgeführte und noch übliche. Mit der letzteren kommen wir aber nicht aus, denn sie setzt — wie schon angedeutet — die dioptrische Hauptformel voraus. Erwähnt sei noch, daß, trotzdem wir es mit kleinen Winkelgrößen zu tun haben, sich für alle von einem leuchtenden Punkte auf die Linsen fallenden Strahlen verschiedene Knotenpunkte ergeben. Wie wir nun in Übereinstimmung mit dem Althergebrachten von einer äquivalenten Brennweite, die von der senkrecht zur optischen Achse durch den hinteren Knotenpunkt gelegten Ebene mißt, sprechen, ebenso wollen wir jetzt von der äquivalenten Bildweite, die auf der optischen Achse (ebenfalls) vom hinteren Knotenpunkt mißt, sprechen. Die Definition dieses Knotenpunktes läßt aber nicht zu, was nun scheinbar konsequent wäre, von einer äquivalenten Gegenstandweite zu sprechen, die vom anderen Knotenpunkt bis zum Gegenstand reichen würde. Vielmehr zählt sie bis zum Scheitel der vorderen Krümmungsfläche. Damit zerlegen wir unsere Linse in zwei Kraftflächen, deren Abstand gleich dem zwischen vorderem Scheitel- und jeweiligen hinterem Knotenpunkte ist. Der vorderen Kraftfläche können wir die eigentümliche Eigenschaft zuschreiben, alle vom Punkte A ankommenden Lichtstrahlen parallel der optischen Achse zu machen, und der zweiten, daß sie dieses Strahlenbündel zum Bildpunkt hinbricht. Sehen oder gar experimentell nachweisen können wir diese (gewölbte) Fläche nicht. Sie existiert lediglich in unserer Vorstellung, leistet uns aber bei unserer Weiterentwicklung prächtige Dienste.

Die erste Folge dieser optischen Kraftflächen wird sein, daß uns die bisher eingeführten Größen der Linsendicken und Linsenabstände nicht mehr viel nützen. An deren Stelle treten die „Kraftflächenabstände“ und, wenn wir die zwei Kraftflächen einer Linse ein „System“ nennen, die „Systemabstände“. Es wird nun vor allen Dingen nötig sein, zu ermitteln, ob und inwieweit die Kraftflächenabstände und demzufolge die Systemabstände mit der Bildweite variieren. Zu dem Zweck werden wir zwischen parallelem und divergentem Strahleneinfall unterscheiden, indem wir im ersten Fall die entsprechenden Buchstaben mit Strichen versehen.

Bei der folgenden Aufstellung der mathematischen Formeln erkennen wir den Vorteil, den diese Ausführungen vor anderen bieten, darin, daß wir es nur mit dem hinteren Knotenpunkt zu tun haben und den vorderen nicht erst umständlich aufzusuchen brauchen. Es ist die äquivalente Bildweite nach einer für p

(Formel 3) analogen Herleitung: $q_1 = \frac{1}{a_2 z_1}$ und die Bildweite von der hinteren Krümmungsfläche an gerechnet, gleich $\frac{1}{a_2}$, so daß der Abstand des hinteren Knotenpunktes von der hinteren Krümmungsfläche ist (Figur 5):

$$i_1 = \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_2 z_1} = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{\partial_1}{1 + a_1 \partial_1} = \frac{a_1 \partial_1}{q_1}.$$

für eine zweite Linse ergibt sich:

$$i_2 = \frac{1}{a_4}\left(1 - \frac{1}{z_3}\right) = \frac{a_3 \partial_2}{q_2} \text{ usw.}$$

Falls auf die vordere Linse ein zur Achse paralleles Strahlenbündel fällt, wären sämtliche a und z mit einem Strich zu versehen und die q durch die entsprechenden f zu ersetzen. Dann wird die äquivalente Bildweite zur äquivalenten Brennweite.

Der Abstand i, der, um Bedeutung in die Vorzeichen unserer Formeln zu legen, vom hinteren Scheitelpunkt der Linse zählen soll, kann nun positiv oder negativ sein, je nachdem wir es mit einer konvex-konkaven oder konkav-konvexen Sammellinse zu tun haben.

Die schon aufgeworfene Frage, deren Beantwortung bei der Knotenpunktbetrachtung von fundamentaler Bedeutung ist, läßt sich variieren:

Geht der zu beliebig auf die Linse gerichteten Bündeln paralleler Strahlen parallele Strahl immer durch denselbigen sogenannten Kardinalpunkt oder nicht? In Buchstaben: ist $i = i'$?

Wir bilden $i - i' = \frac{a_1 \partial}{q} - \frac{a_1' \partial}{f}$ und erhalten nach Einsetzung der entsprechenden Werte:

$$i - i' = \frac{\partial}{q}\left(a_1 - a_1' \frac{q}{f}\right).$$

Da $a_1 < a_1'$ und $q > f$ ist, so bleibt die linke Seite immer negativ. i' ist somit größer als i. Das gilt, wenn a_1 und a_1' negativ sind, d. h. wenn die vordere Krümmungsfläche konvex gekrümmt ist, denn es ist nicht zu vergessen, daß auch f und q negative Größen sind. Ist sie dagegen konkav oder auch nur plan, so ist $i' < i$.

In Beantwortung unserer Frage haben wir es also bei verschiedenen Bildweiten mit verschiedenen Knotenpunkten zu tun.

Ferner ist der Abstand der Kraftflächen:

$$h' = \partial - i'$$

und:

$$h = \partial - i.$$

Man sieht, daß ihr Abstand mit abnehmender Gegenstandsweite wächst oder abnimmt, je nachdem die vordere Krümmungsfläche der Linse konkav oder konvex ist.

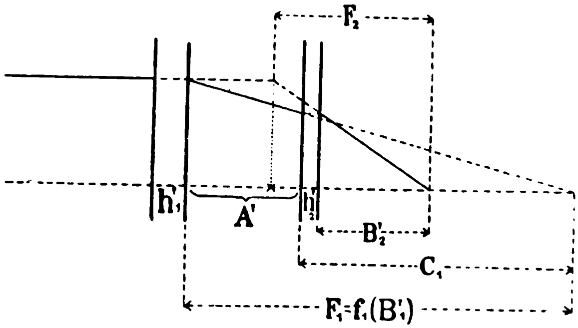
Um uns ein Bild von dem Ergebnis zu machen, lassen wir einmal in der Figur 5 parallel zum Strahl I ein ganzes Strahlenbündel einfallen. Dann schneiden sich die Strahlen hinter der Linse ebenfalls in einem Brennpunkt, dem für schiefe Strahlen. Man findet diesen Punkt, indem man die Schnitte sämtlicher Strahlen mit der vorderen Kraftfläche parallel der optischen Achse auf die hintere überträgt und diese Punkte der Wirkung der zweiten Kraftfläche aussetzt. Unter diesen Punkten befindet sich auch der Schnittpunkt mit der optischen Achse, der bei der Übertragung auf ihr bleibt. Die optischen Kräfte, die in beiden Punkten wirken, sind aber entgegengesetzt gleich, da in den Punkten die entsprechenden Grenzen der Medien parallel laufen. Demnach ist in diesem Falle der austretende Strahl dem eintretenden parallel oder mit anderen Worten ist ein Strahl auf den vorderen Scheitelpunkt gerichtet, so ist der austretende ihm parallel und kommt aus der Richtung des hinteren Knotenpunktes. Fällt man nunmehr von dem seitlich gelegenen Brennpunkt ein Lot auf die optische Achse, so ist der Abstand vom Fußpunkt dieses Lotes bis zum hinteren Knotenpunkt, gleich der Äquivalentbrennweite der Linse. Vorausgesetzt, daß man an der Stellung der Linse nichts ändert, liegt bei dem schiefen Strahlenbündel der Brennpunkt weiter von der Linse entfernt als bei einem parallel zur optischen Achse gerichteten Bündel. Je weiter er aber im letzten Falle entfernt liegt, desto kleiner wird die Tiefe. Die Brennweite als eine bestimmte optische Arbeit bleibt dabei auf alle Fälle bestehen. Wir erzielen somit eine konkave Brennfläche, entsprechend der konkaven zweiten Kraftfläche, die uns also bei der Vergrößerung der Schärfentiefe gute Dienste leistet und bei kleiner Winkelausdehnung des Gesichtsfeldes gern mit in den Kauf genommen wird, zumal wo wie bei Porträtobjektiven große Schärfentiefe erwünscht ist.

V.

Wie bestimmt sich nun die Gesamtbrennweite eines Linsensystems aus lauter endlich dicken Linsen? Um das zu ermitteln, betrachten wir die Figur 6, die für zwei Linsen eingerichtet ist. Wir

verwenden bei der Herleitung die optischen Kraftflächen. Es verhält sich, indem wir die Buchstaben des Abschnittes II beibehalten:

$$\frac{B_1'}{c_1'} = \frac{F_2}{B_2'}; \quad F_2 = \frac{B_1' B_2'}{c_1'} = f\frac{B_2'}{c_1'}.$$



Figur 6.

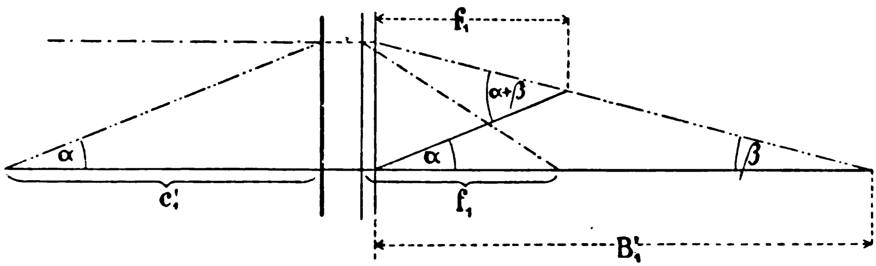
Allgemein ist dann:

$$F = f_1 \frac{B_2'}{c_1'} \cdots \frac{B_n'}{c_{n-1}'} \tag{9}$$

Für die unbekannten B' und c' ergeben sich bei endlich dicken Linsen entsprechend etwas kompliziertere Gleichungen wie oben. Aus der Figur leicht abzulesen ist:

$$f_1 + \lambda_1' = c_1'$$
$$B_2' + \lambda_2' = c_2' \text{ usw.}$$

Um die B' auszudrücken, werfen wir einen Blick auf die Figur 7. Bei



Figur 7.

sehr kleinen Winkeln ist die optische Arbeit der hier in Betracht kommenden Linse:

$$a = \alpha + \beta = \frac{1}{f_1}.$$

Setzen wir für α und β wieder die entsprechenden Flächenwerte ein, so wird:

$$\frac{1}{f_2} = \frac{1}{c_1'} + \frac{1}{B_2'};\ B_2' = \frac{c_1'f_2}{c_1' - f_2} \text{ usw.}$$

Sind nun, wie hier bei Sammellinsen (photographischen Objektiven), die Gegenstandsweiten $c_1'c_2' \ldots.$ negativ, so erhalten wir:

$$B_2' = \frac{c_1'f_2}{c_1' + f_2};\ B_3' = \frac{c_2'f_3}{c_2' + f_3} \text{ usw.}$$

Wiederum besteht also hier zwischen Gegenstandsweite und äquivalenter Bild- und Brennweite die Beziehung, wie sie durch die dioptrische Hauptformel festgelegt ist; nur rechnen die drei Weiten nicht wie bei dickenlosen Linsen von einem Punkt aus, sondern von drei verschiedenen Punkten, von denen der für die Bildweite mit der Gegenstandsweite sich ändert.

Setzen wir die zuletzt gefundenen Werte in die Formel (9) für die Äquivalentbrennweite der ganzen Linsenkombination ein, führen ein:

$$A_1' = \frac{1}{B_1'};\ A_2' = \frac{1}{B_2'} \text{ usw.}$$

und setzen:

$$1 + A_1'\lambda_1 = Z_1';\ 1 + A_2'\lambda_2 = Z_2' \text{ usw.,}$$

so wird:

$$F = \frac{B_n'}{Z_1' \ldots Z'_{n-1}} \tag{10}$$

Die Bildweite ermitteln wir auf dieselbe Weise wie die Äquivalentbrennweite und wie bei dickenlosen Linsen; nämlich:

$$E = \frac{B_n}{Z_1 \ldots Z_{n-1}} \tag{11}$$

Gegen die Ausführungen bei dickenlosen Linsen ist hier also nichts weiter geändert, als daß statt der konstanten Linsenabstände ein mit der Gegenstandsweite schwankender Systemabstand getreten ist. Es ist:

$$\lambda' = d + i'$$

und:

$$\lambda = d + i,$$

so daß also auch hier auf die Größe der i alles ankommt.

Die Tiefe ergibt sich nunmehr ähnlich, jedoch ein wenig komplizierter wie früher, aus der Differenz:

$$t = (B_n' - h''_{n-1}) - (B_n - h_{n-1}), \qquad (12)$$

indem wir die beiden Strecken, auf die es ankommt, auf die konstante Lage der vorderen Kraftfläche der letzten Linse beziehen.

VI.

Wir wollen nun in dem letzten Abschnitt dieser Arbeit dazu übergehen, die soeben entwickelten Formeln für eine Linsenkombination aus zwei endlich dicken Linsen in bezug auf Schärfentiefe zu diskutieren. Doch wollen wir uns dabei auf ein System aus zwei Sammellinsen beschränken, weil im allgemeinen das Resultat für dickenlose Linsen seine Gültigkeit behalten wird, und wir demgemäß schon wissen, daß zwar ein System aus zerstreuender Vorder- und sammelnder Hinterlinse die größte Schärfentiefe hat, aber praktisch nicht eingeführt ist, und andererseits die umgekehrte Linsenkombination eines Teleobjektivs wegen der geringsten Schärfentiefe (auf den Typ bezogen) nicht in Frage kommt.

Für eine Kombination aus zwei Linsen wird:

$$F_2 = \frac{B_2'}{Z_1'} = \frac{B_2'}{1 + A_1'\lambda'} = \frac{B_1' B_2'}{B_1' + \lambda'} = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 + \lambda'} \qquad (10a)$$

Ferner für die äquivalente Bildweite:

$$E_2 = \frac{B_2}{Z_1} = \frac{f_1 f_2 \varepsilon}{f_1 \varepsilon + f_2 + \lambda} \qquad (11a)$$

$$\text{wenn: } \varepsilon = \frac{g}{g + f_1}.$$

Der Ausdruck für die Tiefe unserer Linsenkombination ist aber:

$$t_2 = F_2 Z_1' - E_2 Z_2 - (h_2' - h_2) \qquad (12a)$$

und:

$$Z_1' = \frac{f_1 + \lambda'}{f_1}$$

$$Z_1 = \frac{f_1 \varepsilon + \lambda}{f_1 \varepsilon}.$$

Schließlich wird noch aus den Krümmungsradien der hinteren Linse bestimmt:

$$h_2' = d - i_2'$$

und:

$$h_2 = d - i_2.$$

Nach entsprechender Einsetzung dieser Werte wird:

$$t_2 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2 + \lambda'} \cdot \frac{f_1 + \lambda'}{f_1} - \frac{f_1 f_2 \varepsilon}{f_1 \varepsilon + f_2 + \lambda} \cdot \frac{f_1 \varepsilon + \lambda}{f_1} + (i_2' - i_2).$$

Die Identität dieser Gleichung mit der entsprechenden (8a) für dickenlose Linsen ist bis auf die Größen λ und abgesehen von den i vorhanden. Wir können uns also auf das im Abschnitt III Gesagte stützen und brauchen nur noch auf den Einfluß der abweichenden Größen einzugehen. Unter der im Eingang dieses Abschnittes gemachten Einschränkung ist es leicht zu sagen, daß $(i_2' - i_2)$ immer eine positive Größe sein wird, die also für sich die Tiefe vergrößert. — Setzen wir einen Augenblick die λ einander gleich, so erkennen wir daraus, daß sie größer als die ∂ sind, und nachdem wir einen Blick auf die Formel geworfen haben, daß die Tiefe kleiner werden würde als bei dickenlosen Linsen, die Abstände ∂ in beiden Fällen als gleich vorausgesetzt. Diese Verminderung der Tiefe rührt aber in der Hauptsache daher, daß die Brennweite größer geworden ist. — Aber nun ist $\lambda' > \lambda$, und setzen wir ferner zum Vergleich $\lambda' = \partial$, so ist bei sonst gleichen Einzelbrennweiten die Äquivalentbrennweite der dickenlosen und endlich dicken Linse gleich. In diesem Falle bleibt nun, da die λ im Zähler ein stärkeres Gewicht haben wie im Nenner, die Differenz der beiden Brüche größer als bei den dickenlosen Linsen, wobei darauf zu achten ist, daß die Einzelbrennweiten hier beide negativ sind. Außerdem war die i-Differenz eine positive Größe, so daß also die Tiefe hier größer ist als bei dickenlosen Linsen.

Obwohl die Linsendicken in der obigen Formel nicht vorhanden sind, können wir doch sagen, daß die Tiefe um so größer, die Schärfentiefe aber um so kleiner wird, je dicker die Einzellinsen sind. Die Größen λ enthalten nämlich implicite die Dicke der vorderen, die Größen i der hinteren Linse. Je dünner die Linsen, desto mehr werden die Glieder beider Paare einander gleich.

Will man deshalb ein Objektiv auf Tiefe möglichst korrigieren, so ist zu beherzigen, was im Abschnitt III über die Krümmungsradien gesagt wurde. Daneben sind die Einzellinsen möglichst dünn zu halten.

(Eingegangen am 9. Oktober 1908.)

Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge.

Von

Gotthelf Leimbach.

Mit 21 Figuren.

1. Einleitung.

Die Gesetze, nach denen sich die Schwärzung der photographischen Platte in Abhängigkeit von Intensität, Wellenlänge, Zeitdauer usw. der Belichtung vollzieht, sind, soweit die relativen Werte der betreffenden Bestimmungsstücke in Frage kommen, Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Dagegen ist bisher — wohl wegen der Schwierigkeit der Messungen — noch kaum eine Antwort gegeben worden auf die Fragen: Wie groß ist die Schwärzung, die eine photographische Platte durch eine in absolutem Maße gemessene Lichtmenge bestimmter Wellenlänge erfährt. Oder: Wie groß ist der Absolutwert der Energie einer Strahlung bestimmter Wellenlänge, die irgend eine Schwärzung der Platte verursacht. Die Beantwortung dieser Fragen mit Berücksichtigung der Herstellungsweise, der Entwicklung usw. — kurz ihrer physikalisch-chemischen Geschichte — hat nicht nur ein erhebliches wissenschaftliches Interesse, sondern muß auch für die Lösung praktischer Aufgaben ein Hilfsmittel von unschätzbarem Werte schaffen. Denn sie fügt zu den zahlreichen Fähigkeiten der photographischen Platte die neue und wichtige hinzu, ein absolutes Spektralphotometer zu sein, indem sie uns in die Lage setzt, Lichtstrahlung durch die hervorgebrachte Schwärzung ihrem Energiewerte nach zu messen, sowie die Energiewerte von Lichtstrahlungen beliebiger Farbe miteinander zu vergleichen. In letzterer Hinsicht würde sie vor allen Dingen für die Intensitätsvergleichung der Spektralserien u. dgl. im Ultraviolett wertvolle Dienste leisten können, sofern auch für dieses Spektralgebiet die nötigen Messungen durchgeführt werden können. Von solchen Gesichtspunkten ausgehend, hat mich Prof. Herm. Th. Simon veranlaßt, zunächst im sichtbaren Gebiet für eine Anzahl der gangbarsten Plattensorten die Aufgabe zu lösen.

Welche Energie in absolutem Maße erforderlich ist, um überhaupt eine merkliche Schwärzung unter gewissen Entwicklungsbedingungen hervorzubringen, suchte 1894 Ebert[1]) der Größenordnung nach festzustellen und ermittelte sie zu $1 \frac{\text{Erg.}}{\text{Sek.}}$, also $1 \cdot 10^{-7}$ Watt oder $2{,}39 \cdot 10^{-8} \frac{\text{gr. cal.}}{\text{Sek.}}$ Gleichzeitig ermittelte er, daß 1000 Erg eine mittlere Schwärzung bewirkten, und 5000 Erg bereits einen maximalen Effekt zur Folge hatten. Eine umfangreichere Beantwortung der aufgeworfenen Frage führten 1905 Precht und Stenger[2]) in zwei Arbeiten aus. Die absolute Strahlungsmessung wurde mittels einer Thermosäule ausgeführt, und zur Berechnung der Energiewerte der Angström'sche Wert für die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe herangezogen. Ferner wurden drei Bereiche der sichtbaren Strahlung — durch Filter hergestellt — untersucht. Die Autoren geben selbst an, daß diese Filter noch beträchtliche Mengen ultraroter Strahlung hindurchgelassen haben. Trotzdem ist eine Abblendung dieser Strahlen unterlassen, um gleiche Bedingungen für Aufnahme und Messung zu haben. Eine spektrale Zerlegung würde — auch nach Ansicht der Verfasser — bedeutend einwandsfreiere Resultate ergeben. Die auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Resultate werden später mit meinen eigenen verglichen werden.

Zunächst handelte es sich für mich darum, die Strahlungsenergie einwandsfrei absolut zu messen, d. h. ein Bolometer zu konstruieren, welches die spektral zerlegte Energie einer stetig strahlenden Lichtquelle im ganzen Spektralbereich genügend genau in absolutem Maße zu messen gestattete. Sodann mußte eine Anordnung getroffen werden, welche erlaubte, eine photographische Platte mit einer Strahlung beliebig variierter Intensität und Wellenlänge genau gemessene Zeiten hindurch zu belichten, und sofort danach das Bolometer an die Stelle der Platte zu setzen, um die Energie der Strahlung zu messen. Und schließlich mußte die Schwärzung selbst gemessen werden.

2. Die Apparatur.

a) Bolometer.

Die Messung der auf die Platte fallenden Strahlungsenergie wurde mittels eines Linearbolometers ausgeführt, welches in bisher wohl kaum erreichter Empfindlichkeit nach einem Vorschlage von Prof. Simon herzustellen gelang. Nach Lummer und Kurlbaum[3])

wird als eine Hauptbedingung für große Empfindlichkeit eine möglichst kleine Masse — die ja durch die Strahlung auf höhere Temperatur gebracht wird — oder gleichbedeutend damit, geringe Dicke der Drähte gefordert. Um gleichzeitig die bestrahlte Fläche zu vergrößern, hatte man bisher möglichst dünne Drähte flach gehämmert oder Wollastonblech verwandt. Zur Herstellung meines Bolometers wurde Wollastondraht, dessen Platinseele 0,003 mm Durchmesser besaß, nach dem Verfahren der Lamettafabrikation geplättet.[4]) Nach Abätzen des Silbers erhielt man ein äußerst dünnes Platinband, dessen Breite mit Hilfe eines Mikroskopes zu 0,025 mm ermittelt wurde. Die Dicke ergab sich durch Rechnung zu ca. 0,000283, das ist ein Viertel der Dicke des bisher mit großer Mühe hergestellten Wollastonbleches. Nunmehr wurden gleichlange Streifen dieses Bandes in größerer Anzahl auf Rähmchen aus Hartgummi, die mit Kupferstreifen versehen waren, angelötet. Leider war es nicht möglich, die Bänder mit dem Silbermantel aufzulöten und dann erst abzubeizen, da so stets verschiedene Längen resultierten, und schon eine Zunahme der Länge um 0,1 mm einen Zuwachs des Widerstandes um mehr als 1 Ohm zur Folge hatte. Um gleiche Länge der Bänder zu erzielen, mußte die Aussparung der Rähmchen durch gemeinsames Ausfräsen vorgenommen werden; die Abweichung in der Länge wurde dadurch unter 0,1 mm herabgedrückt. Es gelang nach einiger Übung, die feinen Platinbänder durch Anlöten an die Kupferstreifen der Rähmchen auf eine Länge von 12 mm frei auszuspannen. Bei einer Breite von 0,025 mm und unter schätzungsweiser Berücksichtigung der durch das Walzen verursachten Ausbuchtungen betrug die Fläche des einzelnen Bandes 0,315 qmm. Aus einer größeren Zahl wurden vier Bänder von möglichst gleichem Widerstand und zwar von 162, 164, 165 und 168 Ohm ausgewählt, einseitig berußt und in einer starken Messinghülse (Fig. 1) zum Bolometer vereinigt.

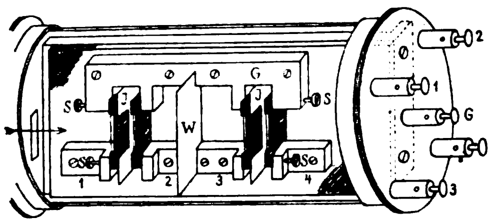


Fig. 1.

Eine Messingplatte trug, durch Hartgummi (schraffiert) isoliert, die Kontaktstücke für die Rähmchen; je zwei derselben waren durch eine Glimmerplatte *J* voneinander getrennt. Die durch den recht-

eckigen Ausschnitt links in Richtung des Pfeiles eintretende Strahlung wurde durch eine mattschwarz lackierte Platte *W* von dem zweiten Paare abgehalten. Gute Kontakte wurden durch Anziehen der Schrauben *S* hergestellt. Die Kontaktstücke 1—4 und *G* wurden mit den Klemmen 1—4 und *G* verbunden; die ersteren an die Brücke, die letztere an das Galvanometer angeschlossen. Die Bolometerbänder lagen in Wirklichkeit nur ca. $^1/_4$ mm hintereinander und etwa $^1/_2$ mm auseinander, so daß ein Strahlungsbündel von 12,5 mm Länge und 1 mm Breite die beiden Bänder vollständig zu decken imstande war. Die geschlossene Messinghülse wurde noch zum Schutze gegen thermische Einflüsse in drei, durch dicke Watteschichten voneinander getrennte Holzkasten eingebaut. Die Strahlen traten durch eine sich verjüngende Hartgummihülse ohne Glasabschluß in das Bolometer ein. Der sich stetig verengende Weg von 88 mm Länge — von der Öffnung bis zum ersten Rähmchen — verhinderte das Eintreten von äußeren Luftströmungen vollständig. Die Empfindlichkeit des Instrumentes — in Verbindung mit dem Du Bois-Rubensschen Kugelpanzergalvanometer — verglichen mit anderen Hilfsmitteln zur Strahlungsmessung ist in der folgenden Tabelle (1) angegeben.

Tabelle 1.

Hilfsmittel	Bestr. Fläche in qmm	T in Sek.	Ausschlag in cm
Radiomikrometer (Boys)	4	10	0,9
Radiometer (Nichols)	3	12	7(?)
Bolometer (Snow)	0,35	14	14,7
Radiometer (Coblentz)	1	50	52,3
Bolometer (Leimbach)	0,63	10	rd. 200

Die erste Kolumne enthält die Hilfsmittel nebst den Beobachtern; die zweite die bestrahlte Fläche, die dritte die Schwingungsdauer des Apparates oder des verwandten Galvanometers, die letzte die Empfindlichkeit, nach Coblentz[5]) definiert durch den Ausschlag in cm pro qmm bestrahlter Fläche, für einen Skalenabstand von 1 m, hervorgebracht von einer Kerze in 1 m Abstand vom Instrument.

b) Wheatstone'sche Brücke.

Das Bolometer wurde mit sechs Widerständen von je 165 Ohm nunmehr zu einer Brückenanordnung zusammengestellt. Im Prinzipe

hatte diese die von **Rubens** und **Paalzow** vorgeschlagene Schaltung, zweckmäßig erweitert, wie es durch Fig. 2 dargestellt ist.

1—4 sind die vier Zweige des Bolometers, 1 und 2 können bestrahlt, 3 und 4 durch einen Hilfsstrom geheizt werden. Vor jeden Bolometerzweig wurde einer der 165 Ohmwiderstände geschaltet. Je zwei dieser Kombinationen bildeten in Parallelschaltung zwei benachbarte Zweige *a b* und *b c* der Brücke; die anderen beiden Zweige *a d* und *d c* der Brücke wurden durch die letzten zwei Widerstände von 165 Ohm gebildet.

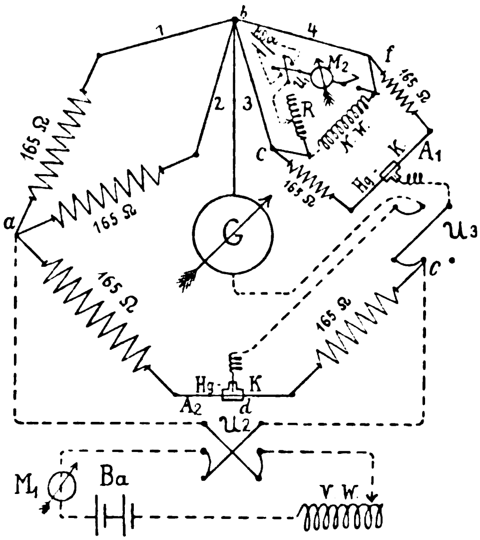


Fig. 2.

Zum Abgleichen der Brücke konnte der Verzweigungspunkt *d* auf einem etwa 40 cm langen blanken Draht A_2 mittels eines Quecksilberkontaktes in Form eines **T**-Rohres verschoben werden. Das Nullinstrument ist durch Galvanometer *G* angedeutet. Den Brückenstrom lieferte die Batterie *Ba*. Dieser passierte erst einen Regulierwiderstand *V W* und ein Milliampèremeter M_1 und trat dann durch den Umschalter U_2 in die Brücke bei *a* und *c* ein. Die identisch hergestellten Zweige *a b* und *b c* sind kleine Brücken für sich. Die Brücke *b c* enthält die beiden Bolometerbänder 3 und 4, die durch die Batterie *H Ba* geheizt werden konnten. Der Heizstrom trat jedoch nicht unmittelbar hinter dem Umschalter U_1 in die kleine Brücke *b f c e* ein, sondern durch Abzweig über dem Widerstand *N W* wurde nur $^1/_{10}$ seines Wertes den Verzweigungspunkten *e* und *f* zugeführt. Die Regulierung des Gesamtheizstromes wurde durch Regulierwiderstände — durch *R* angedeutet — von ca. 3000 Ohm vorgenommen; das Milliampèremeter M_2 gab den zehnfachen Wert des zur Heizung verwandten Stromes an. Die genaue Abgleichung der Heizstrombrücke wurde wie bei *d* durch einen Schleifdraht (A_1 mit Quecksilberkontakt vorgenommen. Der Umschalter U_3 endlich diente dazu, das Galvanometer *G* von der großen Brücke *a b c d*

auf die kleine *bfce* zu schalten und erübrigte so ein zweites Nullinstrument.

Die doppelte Kommutation durch U_1 und U_2 machte einmal die Resultate von den durch minimale Thermoströme hervorgerufenen Fehlern unabhängig, und sie erlaubte außerdem noch die sichere Kontrolle, ob nicht ein Teil des Heizstromes infolge ungenauer Abgleichung in die Brücke *abcd* übertrat. Die Stromstärke in der Hauptbrücke *abcd* betrug $12—15 \cdot 10^{-3}$ Ampère, während zur Kompensation der Strahlungsenergie Ströme von ca. $4 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Ampère erforderlich waren.

Sämtliche Brückenwiderstände — aus Konstantandraht von 3 mm Durchmesser hergestellt, — die Schleifdrähte und der Umschalter U_3 wurden nebst zwei Stromschlüsseln in eine große Kiste eingebaut, die durch ein dickes, allseitiges Wattepolster die Brücke vor thermischen Einflüssen möglichst bewahrte. Um die trotzdem auftretenden Thermoströme auf das Mindestmaß zu beschränken, wurden alle Verbindungsstellen durch starke Messingklemmen unter Vermeidung von Lot hergestellt. Da auch das Bolometer thermisch vortrefflich geschützt war, so war die Nullage des Galvanometers während der Messung völlig von Schwankungen frei, was für die Genauigkeit der Messungen sehr wichtig ist. Die Anordnung der einzelnen Teile der geschützten Brücke zeigt Fig. 3.

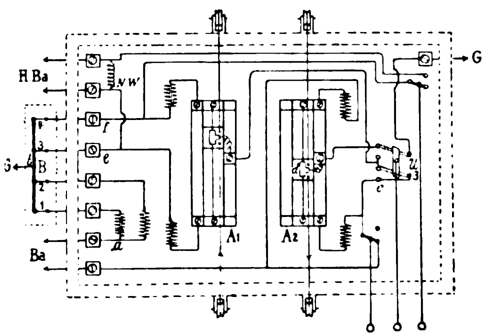


Fig. 3.

Die Bezeichnungen korrespondieren mit denen der Fig. 2. *a*, *b*, *c*, *d* sind die vier Verzweigungspunkte der großen Brücke, zu denen noch *e* und *f* der kleinen treten. A_1 und A_2 sind die Schleifdrähte mit den Quecksilberkontakten, deren Verschiebung — auf einem Schwalbenschwanz — ebenso wie die Umlegung der Um- und Ausschalter von außen bewirkt werden konnte; und zwar A_1 und A_2 durch eine über Rollen geführte Schnur, die Schalter durch starre Führungsstangen. Vier der links gezeichneten Klemmen (□) wurden mit dem Bolometer *B*, zwei mit der Heizbatterie *HBa* und zwei mit der Brückenbatterie *Ba* verbunden. Die Anschlußstellen

für das Galvanometer sind mit G bezeichnet. Die Verbindungsleitungen außerhalb der Kiste wurden gegen thermische und elektrische Einflüsse durch Bergmannrohr und Verlegung auf Hartgummi, dort wo es nötig erschien, geschützt. Auf einem Tische vor dem Beobachter waren die beiden Milliampèremeter M_1 und M_2, dazu die Regulierwiderstände R und VW (Fig. 2), Batterien Ba und HBa und Schlüssel so aufgestellt, daß sie mit einem Blick übersehen und rasch bedient werden konnten.

c) Galvanometer.

Als Galvanometer wurde nach langen Vorversuchen das Saitengalvanometer von Edelmann und zwar das mittlere Modell gewählt.[7]) — Es wurde zuerst versucht, die Ausschläge photographisch zu registrieren, indes zwangen die bei den energieärmeren Strahlungen auftretenden Schwierigkeiten, sowie die Ungenauigkeit des Verfahrens, davon abzusehen. — Zur Erhöhung der Empfindlichkeit des nunmehr als Nullinstrument geschalteten Galvanometers wurde das projizierte Bild der Saite in ca. 1 m Abstand von einem Spiegel reflektiert und fast streifend auf weißen Karton geworfen, der unmittelbar vor dem Beobachter stand. (Gesamtabstand des Bildes ca. $2^1/_2$ m.) Dadurch erschien zwar der Faden fast 1 cm breit; trotzdem konnte aber bei scharfer Einstellung auch die kleinste Abweichung von der Nullage noch festgestellt werden. Sehr vorteilhaft für die notwendige Beschleunigung der Messungen erwies sich die momentane Einstellung des Fadens. Die Empfindlichkeit des Instrumentes betrug bei Anwendung der geschilderten Hilfsmittel etwa $7{,}4 \cdot 10^{-10}$ Ampère für 1 mm Ausschlag; sie genügte, um auch im Blau noch hinreichend genaue Messungen anstellen zu können, versagte aber im Violett und Ultraviolett, weshalb ich von Messungen in diesen Gebieten vorläufig absehen mußte.

d) Spektralapparat.

Sowohl für die bolometrische Messung, wie auch für die photographische Aufnahme wurde ein ad hoc zusammengestellter Spektralapparat benutzt, wie ihn Fig. 4 schematisch darstellt.

Von einem Nernststift S wurde durch die Linsen L_1 und L_2, sowie das Prisma P auf der Ebene E ein Spektrum entworfen, aus dem ein Spalt Sp einen kleinen Bereich von Wellenlängen

herausblendete. Eine Linse L_3 bildete den Spalt scharf an der Stelle x ab, an die entweder die photographische Platte mittels der Kamera C oder die in den Kasten B eingeschlossenen Bolometerbänder gebracht werden konnten. In den parallelen Strahlengang zwischen L_1 und L_2 konnten Blenden verschiedener Öffnung eingeführt und vor L_1 in einen Rahmen R überdies Rauchgläser — ein weiteres Hilfsmittel zur Schwächung der Intensität — eingelassen werden. Die beiden Linsen L_1 und L_2 waren einem Satzanastigmat von Zeiss entnommen, ihre Brennweiten betrugen 412 bzw. 280 mm, ihr Öffnungsverhältnis $^f/_{12}$. Linse L_3 war ein Petzvalobjektiv von 100 mm Brennweite. Das Prisma besaß einen Winkel von 60°, war aus Uviolglas hergestellt und von Zeiss geliefert. Damit die optische Achse nicht verändert zu werden brauchte, wurden L_2, Sp, L_3 und die Eisenschiene F mit C und B auf einem um die Prismenachse drehbarem Arm A fest aufmontiert und durch die Schraube Sr gemeinsam durch das Spektrum geführt. Selbstverständlich wurde der ganze optische Aufbau möglichst stabil ausgeführt; Linsen, Prisma und Spalt konnten so gut einjustiert werden.

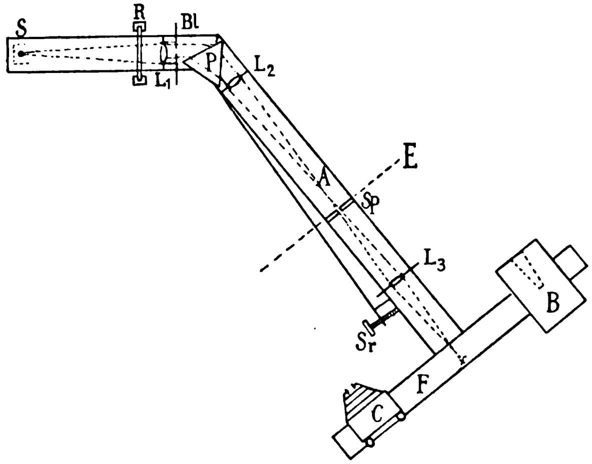


Fig. 4.

e) Lichtquelle.

Um den Nernststift S — die Lichtquelle — möglichst genau senkrecht stellen zu können, wurde das in Fig. 5 abgebildete Stativ konstruiert. Es ermöglichte, den lose gehaltenen Stift S um eine horizontale Achse (Schraube C) zu drehen, ihn zu heben und zu senken (Schrauben B) und ihn schließlich auch noch seitlich zu verschieben (Schraube A). In ähnlicher Weise konnten auch der Spalt und das Bolometer mittels Mikrometerschrauben aufs feinste verstellt werden.

f) Photographischer Apparat.

Bei der photographischen Aufnahme wurde das Bolometer auf der gehobelten Eisenschiene *F* (Fig. 4) mittels eines Schlittens aus dem gleichen Material zur Seite, die Kamera herangeschoben. Der Balg derselben konnte mit einem Griff an die das Objektiv L_3 tragende Platte angehängt werden. Als Plattenformat war 9 × 12 cm gewählt. Da die Spaltbilder nur eine Höhe von 12,5 mm hatten, so ließen sich durch eine Vertikalverschiebung der Platte drei Reihen von Aufnahmen übereinander anordnen. Um eine verläßliche Einstellung für diese drei Reihen zu haben, wurde die Rückwand der Kamera, die von den auf einem Schlitten stehenden Säulen S_1 und S_2 getragen wurde, mit einer Einschnappvorrichtung versehen, die die Platte in drei Stellungen übereinander festhielt. In horizontaler Richtung wurde die Platte durch eine Leitspindel, die an *F* angebracht war, parallel mit *F* verschoben. Eine gleiche Anzahl Umdrehungen der Spindel ergab gleiche Abstände für die Spaltbilder. Wie die Platte im ganzen ausgenutzt war, ist aus der Probeaufnahme Fig. 7 am besten zu ersehen.

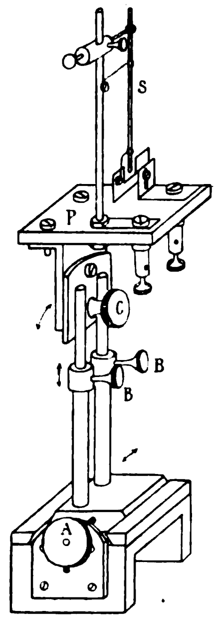


Fig. 5.

g) Verschluss.

Durch die Linse L_3 wurde von dem Spalte *Sp* ein Bild entweder auf die Bolometerfläche oder die photographische Platte entworfen. Bei den Aufnahmen konnten die Intensitäten so weit geschwächt werden, daß Expositionszeiten von 2 — 50 Sek. angewandt werden konnten, die ihrerseits die Verwendung eines elektromagnetischen Verschlusses folgender Konstruktion ermöglichten.

Der Anker *A* in Fig. 6 nimmt bei Stromschluß den nur teilweise gezeichneten Sektor *S*, der das Objektiv verschließt, mit in die Höhe.

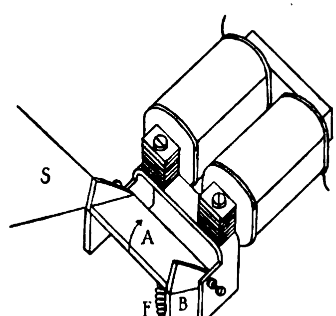


Fig. 6.

Die Belichtung erfolgt, solange der Strom geschlossen bleibt. Im Momente des Ausschaltens fällt der Anker *A* und damit auch der Sektor *S* auf den Anschlag *B* infolge des Zuges der Spiralfeder *F* zurück. — Stromschluß und Stromöffnung erfolgten mittels eines Schalters mit der rechten Hand, während die linke eine Stoppuhr bediente.

3. Gang der Untersuchungen.

a) Messung des Spektralbereiches.

Wie schon oben erwähnt, wurde aus dem Spektrum der Nernstlampe ein schmaler Bereich durch den Spalt ausgesondert und dieser zunächst auf der Mattscheibe abgebildet. Mit Hilfe eines kleinen Spektrometers mit Wellenlängenskala von Schmidt und Haensch wurde der Wellenlängenbereich ermittelt. Das Spektrum wurde durch den Spalt im allgemeinen in acht Bereiche zerlegt, deren Breite die folgende Tabelle 2 enthält. Kleine Abweichungen hiervon sind bei der Angabe der mittleren Wellenlänge für die einzelnen Plattensorten später zu ersehen.

Tabelle 2.

λ	1	2	3	4	5	6	7	8
in $\mu\mu$	700—650	650—600	600—550	550—510	510—480	480—455	455—430	430—415

b) Die bolometrische Messung.

Die Kamera wurde nach Messung des Wellenlängenbereiches entfernt, und das Bolometer in dieselbe Stellung gebracht und festgeklemmt, sobald das Galvanometer einen von der auf das Bolometer auftreffenden Strahlung herrührenden Ausschlag zeigte. Mittels einer Mikrometerschraube wurde das Bolometer seitlich nun noch so weit verschoben, bis der Ausschlag seinen Maximalwert angenommen hatte. In diesem Augenblicke waren beide Bolometerbänder innerhalb des Spaltbildes und völlig mit Licht bestrahlt. Nach genauer Abgleichung der Brücken wurde der Galvanometerausschlag durch den Kompensationsstrom auf Null gebracht, die Messung der Strahlungsenergie durch Ablesen der Kompensations- oder Heizstromstärke vorgenommen und zumeist mehrfach wiederholt.

Bezeichnet man die Heizstromstärke mit J, den Widerstand der beiden Bolometerbänder mit $2w$ und ihre Fläche mit $2F$, so bringt der Heizstrom eine Leistung $E = \frac{J^2}{4} \cdot \frac{2w}{2F}$ in den Bändern pro Flächeneinheit hervor, da diese von $\frac{J}{2}$ durchflossen werden. Die Größe $\frac{J^2}{4} \cdot \frac{2w}{2F}$ mißt andererseits die auf die Flächeneinheit des Bolometers auffallende Strahlungsenergie in $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$.

Aus den früheren Angaben berechnet sich der konstante Zahlenfaktor $\frac{w}{4F}$ zu $\frac{165}{1{,}26 \cdot 10^{-2}} = 1{,}31 \cdot 10^4$.

Zur Bestimmung der absoluten Intensität war demnach nur das Quadrat der Heizstromstärke J zu bilden und mit $1{,}31 \cdot 10^4$ zu multiplizieren.

c) Die photographische Aufnahme.

Unmittelbar auf die bolometrische Messung folgte die photographische Aufnahme unter unveränderten Bedingungen. Auf eine

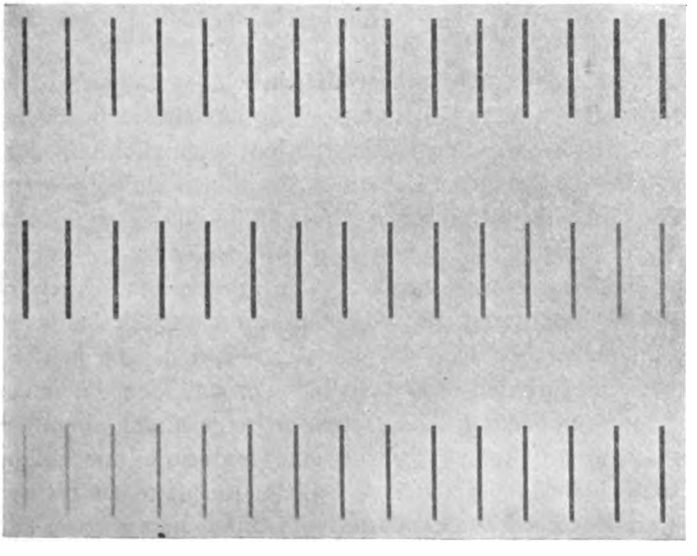


Fig. 7.

Platte, die im vollständig verdunkelten Zimmer eingelegt war, wurden durch den elektromagnetischen Verschluß in den meisten Fällen drei Serien von Aufnahmen gemacht und zwar mit zunehmenden Be-

lichtungszeiten. Eine solche Platte zeigt entwickelt das Aussehen der Fig. 7.

Mit Rücksicht auf die graphische Darstellung der Resultate waren die Belichtungszeiten so gewählt, daß ihre Logarithmen immer um 0,1 zunahmen. In der folgenden Tabelle 3 sind sie zusammengestellt, es sind deren 15 zwischen 2 und 50 Sek.

Tabelle 3.

Nr.	Zeit in Sek.	log t
1	2,0	0,3
2	2,5	0,4
3	3,2	0,5
4	4,0	0,6
5	5,0	0,7
6	6,3	0,8
7	8,0	0,9
8	10,0	1,0
9	12,6	1,1
10	15,9	1,2
11	20,0	1,3
12	25,0	1,4
13	31,6	1,5
14	39,8	1,6
15	50,1	1,7

Bei voller Objektivöffnung von Linse L_1—L_2 und L_3 wurden stets mit voller Öffnung benutzt — konnte in allen Farben die bolometrische Messung ausgeführt werden; zur Belichtung der Platte mit den oben aufgeführten Zeiten waren jedoch kleinere Intensitäten erforderlich, die durch meßbare Abblendung von L_1 und durch Einschalten von Rauchgläsern vor L_1 gewonnen wurden. Im Gebiete längerer Wellen, so z. B. im Rot war übrigens mit Rücksicht auf die größeren Intensitäten die bolometrische Kontrolle dafür möglich, ob die geometrischen Dimensionen der Blenden, die in den Gang der parallelen Strahlen eingeschaltet wurden, ohne nennenswerte Fehler zur Berechnung der Intensitätsschwächung herangezogen werden konnten. Anfangs wurde eine Irisblende mit Teilung benutzt, diese jedoch, um ganz verläßliche Resultate zu haben, bald durch eine Revolverblende mit festen Öffnungen ersetzt. Tabelle 4 zeigt den Bruchteil der von den verwandten Blenden durchgelassenen Intensitäten in Prozenten der vollen Öffnung.

Zur Intensitätsschwächung wurden außerdem von Zeiss gelieferte Rauchgläser verwandt, deren verschieden starke Absorption in den verschiedenen Farben zwar bolometrisch nicht durchweg ge-

messen werden, aber auf Grund der mit ihnen erzielten Aufnahmen auf einem später angegebenen Wege berechnet werden konnte. Jede

Tabelle 4.

Blende Nr.	Schwächungsfaktor
VIII	11,0 °/₀ der vollen Öffn.
VI	6,45 „ „
IV	3,02 „ „
III	1,70 „ „
6	9,10 „ „
4	3,92 „ „
3	2,29 „ „
2	0,973 „ „
1	0,288 „ „

Platte erhielt, wie schon gesagt, drei Serien von Aufnahmen. Jede Serie wurde mit den gleichen Belichtungszeiten aber bei drei verschiedenen Intensitäten ausgeführt, um mit Sicherheit den Bereich der normalen Exposition zu gewinnen. Auch war es so möglich, diejenige der drei Serien, die die größte Regelmäßigkeit aufwies, zur Berechnung heranzuziehen.

d) Weitere Behandlung der Platte.

Nach der Aufnahme wurden die Platten bei Zimmertemperatur in Eisenoxalatentwickler 3 Minuten lang entwickelt, passierten nun 1 Minute lang ein mit Essigsäure versetztes Klärbad und wurden dann sorgfältig ausfixiert und gewässert. Die Entwicklung wurde in derselben Schale von 10 × 13 cm und stets mit gleicher Flüssigkeitsmenge vorgenommen. Die Zeit betrug stets 3 Minuten, obwohl Precht[8]) gefunden hatte, daß der in Frage kommende Eisenoxalatentwickler nur bis zu 2 Minuten Entwicklungsdauer schleierfrei arbeitet. Der Schleier war aber bei meinen Platten nach 3 Minuten so minimal, daß jeder Versuch, ihn zu messen, scheiterte. Bei der längeren Entwicklungsdauer dürften andererseits Unterschiede, die durch verschieden rasches Eindringen des Entwicklers in die Schicht auftreten können, vermindert sein. Eisenoxalatentwickler wurde deshalb gewählt, weil er nach den Angaben Eders[9]) am wenigsten zu Schleierbildung neigt. Nach Eders Messungen beträgt der Schleier bei Eisenoxalatentwicklung während 3 Minuten kaum mehr als $S = 0{,}1$, ein Wert, der für die Praxis ganz unschädlich ist.

Der Entwickler hatte die von Eder[10]) u. a. benutzte Zusammensetzung von 100 ccm der Lösung A und 25 ccm der Lösung B.

Lösung A.

Neutrales Kaliumoxalat . . .	1 Teil
Wasser	4 Teile

Lösung B.

Eisenvitriol	1 Teil
Zitronensäure	0,01 Teil
Wasser	3 Teile

Von dem Gemisch verwandte ich für jede 9 × 12-Platte 63 ccm. Da sich die Eisenlösung B nicht lange hält, so wurde sie nie länger als 8 Tage benutzt.

e) Photometrierung der Aufnahme.

Die Photometrierung der Aufnahmen bestehend in einer Messung der Undurchlässigkeiten wurde mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers,[11]) das Herr Prof. Schwarzschild in liebenswürdiger Weise für diesen Zweck zur Verfügung stellte, teilweise durch mich, teilweise von einer der auf der Sternwarte für Messungen dieser Art angestellten Damen ausgeführt. Die Messungen beschränkten sich auf eine Einstellung der Aufnahmen auf gleiche Helligkeit mit einem stetig dichter werdenden Meßkeile. Die Verschiebung bzw. die Einstellung des Keiles konnte in mm bis auf $^1/_{10}$ mm abgelesen werden. Einer Eichkurve des betreffenden Instrumentes von Dr. Birk, die mit der des von Eder benutzten Photometers, gut übereinstimmte, wurden die jedem Werte in mm zugehörigen Undurchlässigkeiten entnommen.

f) Die Schwärzungskurve.

Der Silberniederschlag einer photographischen Platte erscheint um so dichter — um so schwärzer — im durchfallenden Lichte, je weniger Licht er durchläßt. Von dem Einfluß des molekularen Zustandes und der Korngröße des Niederschlages sei hier abgesehen.

Dem Vorschlage Luthers[12]) entsprechend bezeichnet man den Bruch $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$ mit Opazität oder Undurchlässigkeit. Der numerische Wert dieses Bruches ist mindestens gleich 1. In diesem Falle absorbiert die Schicht garnichts. In allen anderen Fällen ist die Opazität größer als 1 und wird für absolut undurchlässige Schichten gleich ∞. Der dekadische Logarithmus der Opazität

wird von Luther mit „Extinktion" bezeichnet; diese deckt sich völlig mit der von Eder und Schwarzschild[13]) eingeführten „Schwärzung" und der „Dichtigkeit" Hurters und Driffields. Im folgenden wird unter dem Begriff „Schwärzung" stets deren praktisches Maß, der dekadische Logarithmus der Opazität verstanden werden.[14])

Die Schwärzung S (= log Undurchlässigkeit) liegt bei guten Negativen zwischen 0 und 3 als allerweitesten Grenzen. $S = 1 = \log 10$ ($^1/_{10}$ des auffallenden Lichtes wird durchgelassen) entspricht einem guten Mittelton. — Um die Beziehungen zwischen den bei der Belichtung aufgefallenen Lichtmengen (Produkt aus Intensität und Belichtungszeit) und den durch die Entwicklung erzielten Schwärzungen anschaulich zu machen, wählt man den von Hurter und Driffield vorgeschlagenen Weg der graphischen Darstellung. In ein Koordinatennetz trägt man die Logarithmen der Belichtungszeiten bei konstant gehaltener Intensität (also die der Lichtmengen) als Abszissen, die Logarithmen der Undurchlässigkeiten oder kurz die Schwärzungen als Ordinaten auf. Die ermittelten Punkte ergeben in ihrer Verbindung die „charakteristische Kurve" Hurters und Driffields oder die „Schwärzungskurve" — in der Bezeichnung Schwarzschilds.

4. Fehlerquellen und ihre Vermeidung.

a) Bei dem Spektralbereich.

Es kam bei allen Stufen des im vorigen Paragraphen skizzierten Ganges der Untersuchungen auf möglichste Konstanz der einmal gewählten Bedingungen an. Im folgenden werden daher auseinandergesetzt, wie diese in den einzelnen Fällen erhalten wurde, wo Fehler auftreten konnten und wie sie möglichst vermieden wurden. Die Konstanz des Spektralbereiches während der bolometrischen Messung und der Aufnahme wurde rein mechanisch aufrecht erhalten; infolge der Stabilität der Aufstellung konnte sich an der Ausblendung durch den Spalt nichts ändern. Höchstens hätte sich der Nernststift aus seiner Stellung und damit auch das Spektrum etwas verschieben können, dem war aber durch die Befestigung des Stiftes in dem Stativ Fig. 5 vorgebeugt.

b) Bei der Lichtquelle.

Schwierigkeiten bereitete die Konstanz der Lichtquelle, des Nernststiftes. Anfangs wurde versucht, um von den Schwankungen

der städtischen Spannung gänzlich unabhängig zu sein, Stifte für 90 Volt mit Akkumulatorenstrom zu brennen. Das Material dieser Stifte zeigte aber eine Reihe von Inhomogenitäten, die eine ungleichmäßige Erhitzung und damit beträchtliche Intensitäts- und Schwärzungsunterschiede zur Folge hatten. So benutzte ich denn Stifte der A.E.G. für Projektionsapparate (220 Volt) im Anschluß an das städtische Netz und arbeitete nur zu Zeiten kleinster Belastung, meist nachts und Sonntags, wo große Spannungsstöße zu den Seltenheiten gehörten.

c) Bei den Expositionsbedingungen.

Bei der Bestimmung der zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung erforderlichen Lichtmenge, dem Produkte aus Intensität und Zeit, konnten große Fehler auftreten. Nicht etwa bei der bolometrischen Messung, bei der Spannungsstöße nur einen momentanen Ausschlag des Galvanometers bewirkten, wohl aber bei der Aufnahme, und zwar dadurch, daß die Intensität während derselben zu- oder abnahm. Eine Zunahme der Spannung über dem Stifte um 2—3 Volt hatte, der Größenordnung nach, eine Intensitätsvermehrung um 20 % zur Folge. Derartige plötzliche Änderungen wurden am Voltmeter sofort bemerkt und die Unterschiede durch einen Rheostaten ausgeglichen. Langsame stetige Änderungen während der Aufnahme waren aber nicht zu vermeiden.

Der größte Fehler, mit dem aus diesem Grunde die gemessenen Werte der Lichtmengen behaftet sein können, dürfte indessen 5 % kaum überschreiten. Diesem Fehler gegenüber kommen die durch Ungenauigkeiten der Blendenmessung verursachten Fehler nicht mehr in Betracht. Bei den Belichtungszeiten können Abweichungen von $^1/_2$—3 % auftreten. Größere Schwankungen kamen nicht vor, da Stoppuhr und Verschluß verläßlich arbeiteten. Wurden die Belichtungszeiten versehentlich einmal überschritten, oder ein Wert der Serie ausgelassen, so wurde der Fehler bei der Konstruktion der Schwärzungskurve sofort bemerkt.

d) Bei der Behandlung der Platte.

Große Sorgfalt wurde darauf verwandt, alle Aufnahmen gleichmäßig dem Negativprozeß zu unterwerfen. Wie früher schon gesagt, wurden die Platten bei möglichster Dunkelheit in die Kassetten ein-

gelegt und nach der Aufnahme auch entwickelt. Trotzdem ich mit Miethe'schen Lichtfiltern arbeitete, die nach einer Messung nur Licht oberhalb 660 $\mu\mu$, also nur Rot durchließen, gebrauchte ich doch die Vorsicht, mit geschlossenen Schalen zu operieren. Ob die Platten in ganz geringer Weise vielleicht bei der Herstellung in der Fabrik schon vorbelichtet waren und was sie in meinen Händen noch an diffusem Licht traf, vermag ich nicht zu entscheiden. Ich habe daher auch von vornherein auf die Bestimmung des Schwellwertes in absolutem Maße, so wichtig dieser Wert auch ist, verzichtet, bis die Methode in Verbindung mit allen Vorsichtsmaßregeln dessen einwandfreie Bestimmung gestatten wird. Die Entwicklung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und diese in jedem Falle notiert. Der Anstieg der Schwärzungskurven ist nämlich in hohem Maße von der Temperatur des Entwicklers abhängig, so daß wenige Grade — die höchste Differenz von der fast konstanten Zimmertemperatur betrug $\pm 1^1/_2{}^0$C — schon starke Änderungen hervorrufen. Wo diese im Verlaufe der Untersuchungen aufgetreten sind, wird noch darauf eingegangen werden.

Klären, Fixieren und Trocknen wurden, wie schon oben erwähnt, gleichmäßig vorgenommen.

e) Bei der Photometrierung und f) bei der Konstruktion der Schwärzungskurve.

Um festzustellen, welche Differenzen bei zwei zeitlich getrennten Schwärzungsmessungen auftreten konnten, kontrollierte ich mehrfach die Messungen und ließ auch eine Reihe von Aufnahmen nach Verlauf mehrerer Tage nochmals durchmessen. Dabei zeigte sich, daß die einzelnen Werte von S wohl Differenzen aufwiesen, der Verlauf der Schwärzungskurve im ganzen jedoch nicht geändert wurde, so daß die einmalige Messung fernerhin ausreichend erschien, zumal da zur Ermittlung eines endgültigen Wertes später stets mehrere Kurven konstruiert wurden. Bei allen graphischen Darstellungen wurde der gleiche Maßstab beibehalten, um Vergleiche möglichst zu erleichtern.

g) Bei der Konstruktion der Energiekurve.

Die Resultate der Schwärzungskurven für alle Farben ermöglichen die Darstellung der „absoluten Strahlungsempfindlichkeit" als Funktion der Wellenlänge. Für den jeweiligen Spektralbereich wird dabei die mittlere Wellenlänge als Abszisse gewählt. Hier liegt

insofern eine Ungenauigkeit vor, als für die bolometrisch gemessenen Intensitäten, die nach dem Rot zu gelegenen Wellenlängen den größten Anteil liefern, während für die Größe der Schwärzungen, die nach dem Blau hin liegenden Teile des Spektralbereiches bestimmend sind. Immerhin dürfte der Fehler bei der Schmalheit des Spektralbereiches kaum beträchtlich sein. Dafür spricht z. B. die annähernde Übereinstimmung der Lage des Blaumaximums in Eders und meinen Kurven.

5. Allgemeine Versuchsergebnisse bei Bromsilberplatten.

a) Die Schwärzungskurven.

α) Verlauf der Kurven und ihre Deutung.

Nach der geschilderten Methode wurden in jedem Spektralbereiche drei Serien von Aufnahmen mit verschiedenen Intensitäten gemacht. Die photometrischen Schwärzungen ergaben sodann drei Schwärzungskurven, wie sie z. B. Fig 8 darstellt.

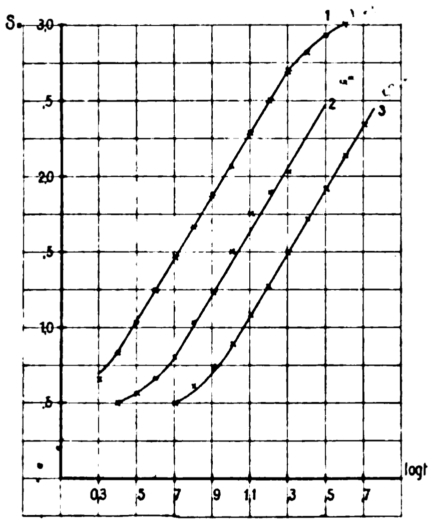


Fig. 8.

Die Kurven zeigen bei allen Plattensorten den von Hurter und Driffield[15]) angegebenen Verlauf. Die Kurven 2 und 3 zeigen zuerst eine starke Krümmung und nähern sich fast der Richtung der Abszisse. Dieses Stück repräsentiert das Gebiet der Unterexposition, in dem die Zunahme der Schwärzung annähernd proportional der einwirkenden Lichtmenge erfolgt. Das Mittelstück aller Kurven verläuft geradlinig und stellt das Gebiet der normalen Exposition dar. Es ist für uns das wichtigste und wurde fortan allein untersucht. In diesem Gebiete erfolgt die Zunahme der Schwärzung proportional dem Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge. Im dritten Teile der Kurven nimmt die Schwärzung nur noch langsam zu (s. Kurve 1), wir befinden uns im Gebiete der Überexposition, dem sich endlich das nicht gezeichnete Gebiet der Solarisation, in dem die Schwärzung wieder abnimmt, anschließt.

Meine sämtlichen Messungen sind nur im Gebiete der normalen Exposition angestellt. Soweit die Kurven ins Gebiet der Unterexposition reichen, ist ihnen wenig Wert beizulegen, da die Eichkurve des Mikrophotometers, die sonst recht gut mit der von Eder benutzten übereinstimmt, bei den kleinsten Schwärzungen ziemliche Abweichungen aufweist.

β) Vergleich identischer Wirkungen auf zwei Platten gleicher Emulsion.

Um festzustellen, wie weit wohl zwei Schwärzungskurven, die unter denselben Bedingungen, aber zu verschiedenen Zeiten und auf zwei verschiedenen Platten — gleicher Emulsion — gewonnen wurden, übereinstimmen, wurden zunächst der einen Platte zwei Serien von Belichtungen mit verschiedener Intensität erteilt, und dann die gleichen Serien mit einer zweiten Platte wiederholt. Die erzielten Schwärzungen sind mit ihren Abweichuugen ΔS in Tabelle 5. zusammengestellt.

Tabelle 5.

	S der Serie 1			*S* der Serie 2		
t	Platte 1	Platte 2	ΔS in %	Platte 1	Platte 2	ΔS in %
2	0,89	1,09	22,5	0,51	0,55	7,8
2,5	1,12	1,20	7,1	0,60	0,64	10,0
3,2	1,35	1,44	6,7	0,76	0,81	6,6
4	1,60	1,67	4,4	0,94	1,06	12,8
5	1,80	1,82	1,1	1,20	1,23	2,5
6,3	2,08	2,10	1,0	1,35	1,37	1,5
8	2,36	2,40	1,7	1,60	1,65	3,1
10	2,57	2,58	0,4	1,84	1,80	2,2
12,6	2,84	2,87	1,0	2,08	2,09	0,5
15,9	3,08	3,11	1,0	2,27	2,46	8,4
20	—	—	—	2,50	—	—
25	—	—	—	2,80	2,88	2,9
31,6	—	—	—	3,01	3,00	0,3

Die aus diesen Werten gewonnenen Kurven stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung miteinander überein, abgesehen von den Anfangswerten, deren Ungenauigkeit schon hervorgehoben wurde.

Auf Grund dieses Versuches und einiger in Kapitel 7 auch für weißes Licht angestellter Messungen können wir annehmen, daß die Empfindlichkeit bei Platten gleicher Emulsion ziemlich gleichmäßig dieselbe ist und auch über die Platte hin gleichmäßig verteilt ist. Andererseits gestatten die Abweichungen, die man bei Messungen

mit verschiedenen Plattensorten findet, diese Sorten in bezug auf die Gleichmäßigkeit ihrer Schicht zu vergleichen.

b) Die Schwärzungsgesetze.

α) Die Ungültigkeit des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes.

Multipliziert man für Punkte gleicher Schwärzung die benutzten Intensitäten, mit den den Kurven Figur 8 entnommenen Zeitwerten, bildet man also die für gleiche Schwärzung erforderlichen Lichtmengen it, so findet man, daß das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz nicht bestätigt wird. Dieses sagt aus, „daß gleichen Lichtmengen auch gleiche photochemische Wirkungen entsprechen". Tabelle 6, die die Zeit- und Intensitätswerte der Kurven 2 und 3 (Fig. 8) enthält, zeigt für die Produkte it bei Punkten gleicher Schwärzung beträchtliche Abweichungen.

Tabelle 6.

	$S = 1{,}0$		$S = 1{,}5$		$S = 2{,}0$	
	Curve 2	3	2	3	2	3
$\log t$	0,80	1,06	1,03	1,295	1,27	1,54
t	6,3	11,5	10,7	19,7	18,6	34,7
Zahlwert i	99,0	57,5	99,0	57,5	99,0	57,5
$i \cdot t$	625	660	1060	1134	1840	1994

Verschiedene Forscher[16]) haben sich bemüht, das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz auch für Bromsilbergelatineplatten zu verifizieren. Der Streit, der sich hierüber entspann, ist erst durch eine Arbeit von Schwarzschild[17]) dahin entschieden worden, daß das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz für Bromsilbergelatineplatten nicht zutrifft. Schwarzschild faßt seine Resultate dahin zusammen:

„Die Bromsilbergelatine hat die Eigenschaft, von der einstrahlenden Lichtenergie um so weniger für den photographischen Prozeß zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt."

Dieses Resultat wird auch durch meine Versuche bestätigt.

β) Ersatz des B.-R. Gesetzes durch das von Schwarzschild.

Auf Grund umfangreicher Untersuchungen muß an Stelle des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes nach Schwarzschild das Gesetz treten, daß innerhalb weiter Grenzen die gleichen photochemischen

Wirkungen für $i t^p$ = konstans erzielt werden. Der Exponent p ist dabei stets kleiner als 1, weicht von 1 mitunter sogar beträchtlich ab. So z. B. ist p für Bromsilberpapier gleich 0,78. Wird $p = 1$, so geht das Schwarzschild'sche Gesetz in das Bunsen-Roscoe-sche über.

γ) Anwendungen desselben.

I. Bestimmung von p.

Der Exponent p ist für jede Plattensorte zu ermitteln. Obwohl auch bei derselben Sorte noch Abweichungen vorkommen, so zeigt sich bei meinen Messungen das Gesetz $i t^p$ = konstans doch praktisch gut erfüllt. Wir ermitteln beispielsweise aus den Kurven Fig. 8 den Exponenten p für die Schleussnerplatte folgendermaßen:

Für irgend eine Schwärzung, z. B. $S = 1{,}0$ ist $i_2 t_2^p = i_3 t_3^p$, folglich

$$p = \frac{\log i_2 - \log i_3}{\log t_3 - \log t_2}.$$

Die Zahlwerte der verwandten Insensitäten waren $i_2 = 99{,}0$ und $i_3 = 57{,}5$. Der Abstand der Kurven 2 und 3 repräsentiert den Wert $\log t_3 - \log t_2$ und ist im Mittel 0.27. Folglich ergibt sich:

$$p = \frac{\log 90 - \log 57{,}5}{0{,}27} = \frac{0{,}236}{0{,}27} = 0{,}873.$$

In Tabelle 7 sind nunmehr die Werte $i t^p$ für die Kurven der Fig. 8 zusammengestellt.

Tabelle 7.

	$S = 1{,}0$		$S = 1{,}5$		$S = 2{,}0$	
	Kurve 2	3	2	3	2	3
$\log t$	0,80	1,06	1,03	1,295	1,27	1,54
t^p	4,97	8,37	7,87	13,4	12,74	21,9
Zahlwert i	99,0	57,5	99,0	57,5	99,0	57,5
$i \cdot t^p$	492	482	780	782	1260	1260

Ein Vergleich mit den in Tabelle 6 enthaltenen Werten $i t$ zeigt, wie viel besser das Schwarzschild'sche Gesetz den Beobachtungen entspricht wie das Bunsen-Roscoe'sche.

II. Bestimmung des Schwächungsfaktors der Rauchgläser.

Seite 168 wurde erwähnt, daß bei den photographischen Aufnahmen außer den Blenden auch noch Rauchgläser zur Abschwächung der Intensität verwandt wurden. Da diese in den verschiedenen Spektralbereichen verschieden stark absorbierten, so war der Schwächungsfaktor für jeden Bereich besonders zu ermitteln. Bolometrisch gelang das nicht, weil für die geschwächte Intensität die Empfindlichkeit des Bolometers doch nicht ausreichte.

Die Schwarzschild'sche Formel $i_1 t_1^p = i_2 t_2^p$ und die unter Anwendung der Rauchgläser gewonnenen Schwärzungskurven geben uns indessen ein Mittel in die Hand, die durch das Rauchglas noch hindurchgehende Intensität i_2 zu finden.

Nach der obigen Formel ist:

$$\log i_2 = \log i_1 - p (\log t_2 - \log t_1).$$

Da bei den mit verschiedenen Intensitäten gemachten Aufnamen i_1, p, t_1 und t_2 bekannt sind, so ergibt sich damit i_2 und so auch der Schwächungsfaktor des Rauchglases für den betreffenden Spektralbereich.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Ladenburg. Naturwissenschaftliche Vorträge. 264 S. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1908. M. 9.—.

Des Verfassers glänzende Fähigkeit, populär zu schreiben, ist aus seiner vortrefflichen „Entwicklungsgeschichte der Chemie" weitesten Kreisen bekannt. Diesem schönen Werk reiht sich würdig die vorliegende Sammlung von Vorträgen an, die der Autor in älterer und neuerer Zeit gehalten hat, und die wichtige Themata aus der Chemie und verwandten Gebieten behandeln, wie die Fundamentalbegriffe der Chemie, das periodische System der Elemente, das Zeitalter der organischen Chemie, die Radioaktivität u. a. Den Leser unserer Zeitschrift wird besonders der fesselnde Vortrag „Die Spektralanalyse und ihre kosmischen Konsequenzen" interessieren. Karl Schaum.

A. H. Curch. Farben und Malerei. Übersetzt und bearbeitet von M. und W. Ostwald. 376 S. W. Callwey, München 1908. (Bd. III der „Sammlung maltechnischer Schriften" herausgegeben von E. Berger.)

Der Verf. hat sich lange Jahre mit unermüdlicher Sorgfalt dem Studium der Künstlerfarben gewidmet, und dem Einfluß seiner Untersuchungen ist es zum großem Teil zuzuschreiben, daß in England eine Fabrik begründet worden ist, die ausschließlich lichtechte und gegen sonstige äußere Einflüsse beständige Farben herstellt. Man wird den Übersetzern aufrichtigen Dank dafür wissen, daß sie des Verfassers reichliche und gründliche Erfahrungen dem deutschen Leser leicht zugänglich gemacht und durch wichtige Zusätze erweitert haben. Die Darstellungen setzen keine besondere chemische Vorbildung voraus und werden jedem Künstler und Liebhaber wertvolle Lehren und vielseitige Anregung bieten. Karl Schaum.

Neue Zeitschriften.

Archiv für Optik. Internationales Organ für experimentelle, theoretische und technische Optik. Herausgegeben von Alexander Gleichen in Berlin. Verlag von Veit & Co. in Leipzig.

Internationales Archiv für Photogrammetrie. Herausgegeben von Eduard Doležal in Wien. Verlag von Carl Fromme, Wien und Leipzig.

Mitteilungen aus der Technik.

Die Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Chemigraphie, Lichtdruck und Gravüre zu München (Direktor: Prof. Emmerich) wird den 8. Meisterkursus in zwei Abteilungen vom 1. bis 10. bzw. vom 15.—24. April abhalten. Das Programm wird von der Kanzlei kostenlos abgegeben. — Im September wird die Anstalt ein ihr vom Magistrat der Stadt München zur Verfügung gestelltes großes Gebäude, Bismarckstraße 9, beziehen. — Der Anstalt wurde von der Königl. Württembergischen Zentralstelle für Gewerbe und Handel die Medaille des Königl. Württembg. Landesgewerbemuseums verliehen.

R. Krügener, Frankfurt a. M. Illustrierte Haupt-Preisliste 23 über Delta-Cameras. Prospekt über Cameras, die mit einem Griff gebrauchsfähig und zusammenlegbar sind.

G. A. Krauß, Stuttgart. Preisverzeichnis über verschiedene Apparate, besonders über den Stereoskop-Apparat Polyskop und die Westentaschen-Camera Bébé. Mit Abbildungen.

Emil Busch A.-G., Rathenow. Prospekt über den Betrachtungsapparat „Stereovista" für stereoskopische Projektion.

J. H. Dallmeyer, London. Winke für den Gebrauch von Teleobjektiven, besonders der Typen „Adon" und „Adon junior".

Ernst Leitz, Wetzlar. Beschreibung und Gebrauchsanweisung zu dem für Beobachtung und für mikrophotographische Aufnahmen von Metalloberflächen bestimmten „Metallmikroskop“.

W. Kenngott, Paris. Prospekt über den Automat-Sektoren-Verschluß „Ibso“.

Carl Zeiß, Jena. Beschreibung eines neuen Gitter-Spektroskops mit einer nach Wellenlängen geteilten Mikrometerschraube. (Sep.-Abdr. einer Abhandlung von F. Löwe aus der Zeitschr. f. Instr. 1908, Heft 9.)

C. F. Kindermann & Co., Berlin SW. Preisverzeichnis über Dunkelkammer-Laternen.

Leppin und Masche, Berlin SO. Berichte über Apparate und Anlagen, z. B. Vervielfältigungen von Rowlandgittern, Farbendrucke nach B. Donath, Dreifarbenlaterne (zur Demonstration der Farbenmischung), Dreifarbendiapositive und Lampen für ihre Projektion, horizontale Dunkelzimmerlampe usw.

Internationale Photographische Ausstellung Dresden 1909.

Es ist beschlossen worden, eine besondere Gruppe für Belehrung und Unterhaltung zu bilden. Es werden dort nach dem Muster des Deutschen Museums in Nürnberg, des großen Londoner Museums und der „Urania“ in Berlin eine Reihe von Apparaten ausgestellt werden, die vom Publikum selbst bedient werden können. Diese Apparate sollen in möglichst anschaulicher Weise die Grundlage der photographischen Optik, der Farbenlehre, der photographischen Prozesse usw. demonstrieren. An dem Ausbau dieser Gruppe beteiligen sich in erster Linie die Herren Dr. Goldberg von der Königl. Akademie für graphische Künste und Buchgewerbe, Leipzig, Dr. Scheffer von der Firma Carl Zeiß, Jena, und das photographische Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden.

Der VII. Internationale Kongreß für angewandte Chemie in London

findet in den Tagen vom 27. Mai bis 2. Juni statt. Anmeldungen von Vorträgen für die Sektion IX (Photochemie und Photographie) werden möglichst bald an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. A. Miethe, Charlottenburg, Wielandstraße 13, erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 6.

Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge.

Von

Gotthelf Leimbach.

Mit 21 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 5.)

6. Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilberplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge.

a) Die die Messungsresultate enthaltenden Tabellen und Kurven.

Die Messung der absoluten Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge wurde an folgenden Plattensorten durchgeführt:

1. Dr. Schleussners Gelatine-Emulsionsplatte, einer der gebräuchlichsten normalempfindlichen Platten;
2. der Σ-Platte der Gebrüder Lumière, einer Platte von besonderer Empfindlichkeit.

   Ferner an zwei orthochromatischen Platten:
3. der Perorto-Platte (Grün-Siegel) von Otto Perutz-München und
4. der Chromo-Isolarplatte der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Bei dieser Platte wurde außerdem noch der Einfluß des den Platten beigefügten Gelbfilters untersucht.

Die Messungsergebnisse sind in folgender Weise in Tabellen und Kurven niedergelegt.

Die Spektralbereiche sind stets durch Ziffern von 1—8 gekenn-

zeichnet, deren spezielle Bedeutung nach Wellenlängen für die verschiedenen Plattensorten (Tabelle 8) zu entnehmen ist.

Für jede Plattensorte enthält eine Tabelle die Schwärzungen, die für die verschiedenen Belichtungszeiten (log *t*) in den einzelnen

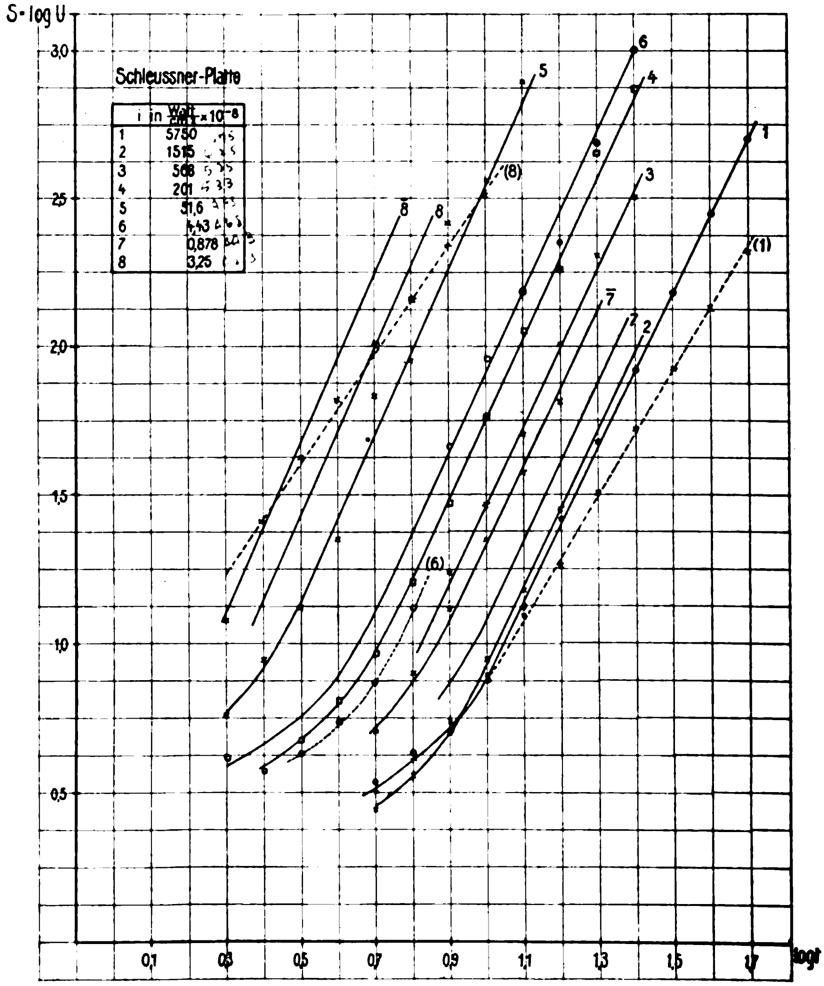


Fig. 9.

Spektralbereichen gemessen wurden (vgl. Tabellen 9—12). Der Inhalt dieser Tabellen ist zur Konstruktion der entsprechenden Schwärzungskurven (Fig 9—13) benutzt worden.

Die zu den Belichtungen verwandten Strahlungsenergien in

Tabelle 8.

Nr. des Spektral-Bereiches	Mittlere Wellenlänge in $\mu\mu$				
	Schleussner	Σ	Perorto	Chromo-Isolar ohne Gelbfilter	Chromo-Isolar mit Gelbfilter
1	675	675	665	675	675
2	625	625	625	625	625
3	575	575	575	575	575
4	533	530	555	530	530
5	498	493	510	493	493
6	468	465	475	463	480
7	443	443	445	440	—
8	423	—	—	—	—

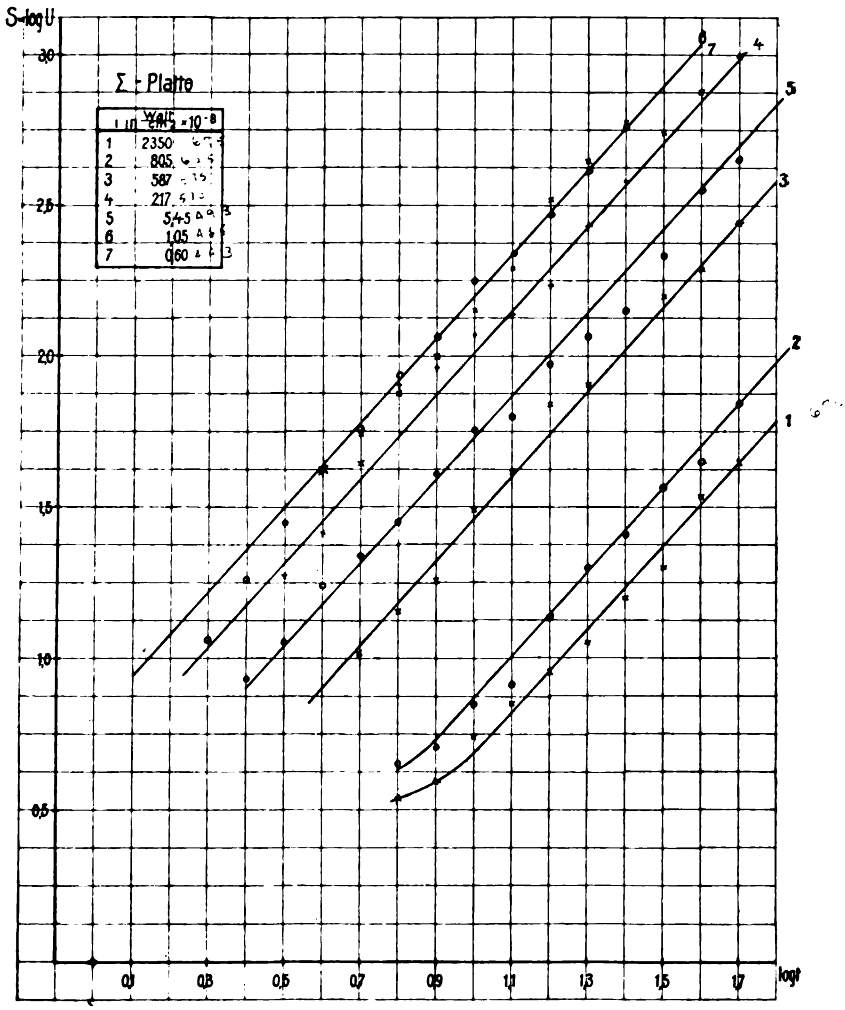


Fig. 10.

absolutem Maß sind für die verschiedenen Spektralbereiche und Plattensorten in Tabelle 13 zusammengestellt.

Eine weitere Gruppe von Tabellen bringt (für die verschiedenen Plattensorten zusammengestellt und nach den Schwärzungswerten

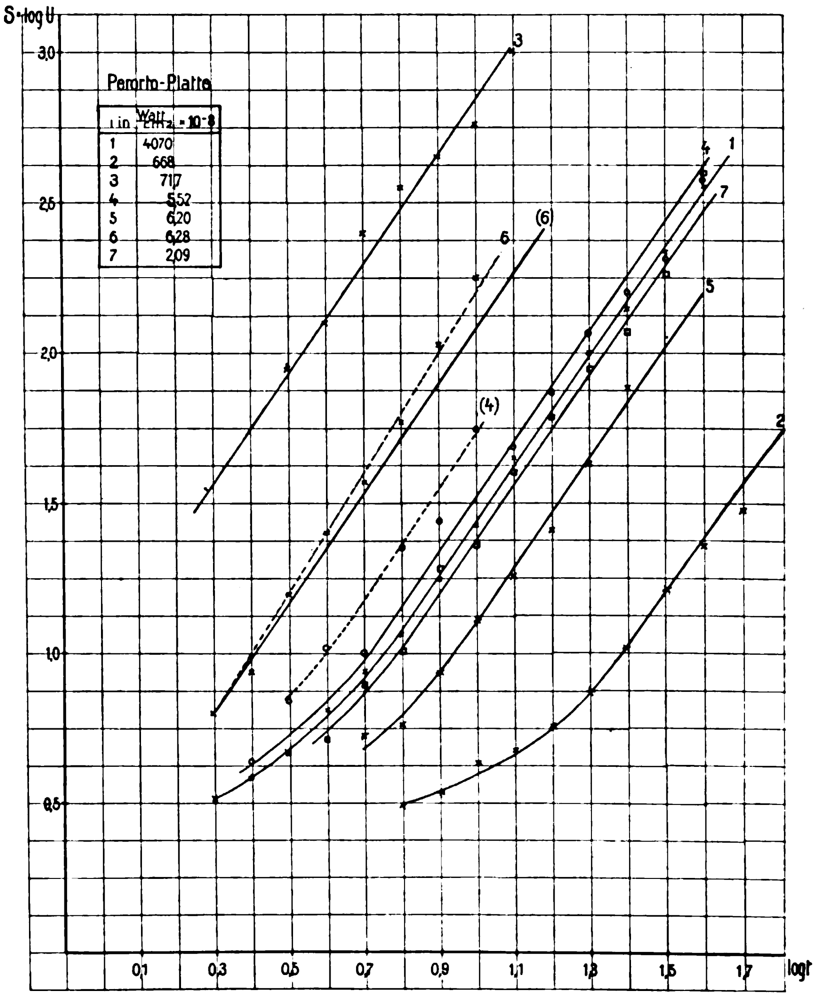


Fig. 11.

1; 1,5; 2 geordnet) die Produkte $i t^p$ als Funktion der Wellenlänge. Zu ihrer Berechnung wurden zunächst noch die Werte von p ermittelt, wie sie in Tabelle 13a zusammengestellt sind. Mit ihrer Hilfe wurden die in Tabelle 14 zusammengestellten Werte von t_p

für die verschiedenen Belichtungszeiten berechnet, woraus sich schließlich die in Tabelle 15 enthaltenen Werte $i\,t^p$ ergaben.

Die in diesen Tabellen enthaltenen Zahlen sind zur Konstruktion der in Fig. 14—18 enthaltenen Kurven der „absoluten Strah-

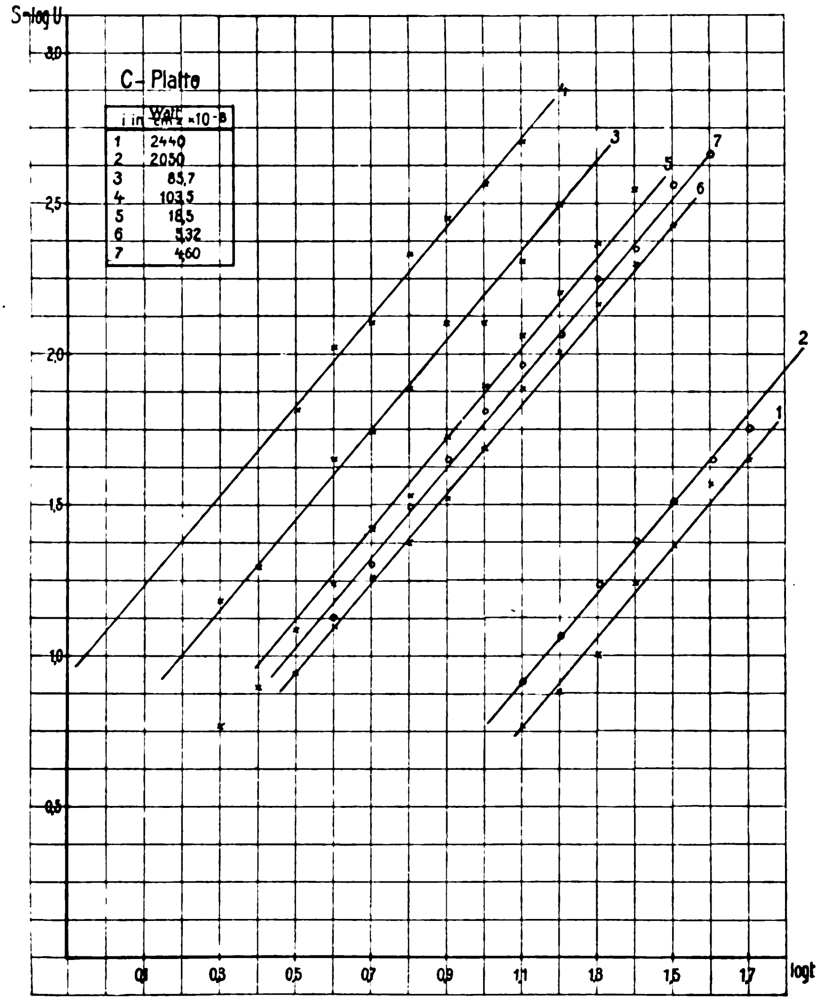


Fig. 12.

lungsempfindlichkeit“ verwertet, die $i\,t^p$ als Funktion der Wellenlänge für die drei Schwärzungen $S = 1$, 1,5 und 2 geben. Dabei wurde nicht $i\,t^p$ direkt, sondern log $i\,t^p$ aufgetragen, weil $i\,t^p$ Schwankungen von 0—100000 unterliegt.

In Figur 19 sind die für $S = 1,5$ gültigen Kurven aller fünf Plattensorten zusammengestellt, um einen Vergleich zwischen den Plattensorten zu ermöglichen.

Tabelle 9.

S-Platte	Schwärzungen in den Spektralbereichen							
log *t*	1	2	3	4	5	6	7	8
0,3	—	—	—	—	0,74	0,61	—	1,06
0,4	—	—	—	0,54	0,93	0,52	—	1,41
0,5	—	—	—	0,68	1,09	0,62	—	1,61
0,6	—	—	—	0,80	1,53	0,73	—	1,85
0,7	0,49	0,45	—	0,96	1,73	0,86	0,70	1,99
0,8	0,61	0,57	—	1,20	2,06	1,12	0,89	2,16
0,9	0,72	0,71	1,23	1,47	2,45	1,66	1,12	2,34
1,0	0,89	0,93	1,47	1,77	2,71	1,95	1,34	2,50
1,1	1,08	1,16	1,72	2,06	2,90	2,18	1,57	—
1,2	1,26	1,43	2,02	2,28	3,15	2,34	1,80	—
1,3	1,50	1,68	2,32	2,68	—	2,68	—	—
1,4	1,71	1,82	2,52	2,88	—	3,00	—	—
1,5	1,90	2,03	—	—	—	—	—	—
1,6	2,12	2,23	—	—	—	—	—	—
1,7	2,33	2,41	—	—	—	—	—	—
Zahlwert	5750	1515	568	201	51,6	4,43	0,878	3,25
	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$							

Tabelle 10.

Σ-Platte	Schwärzungen in den Spektralbereichen						
log *t*	1	2	3	4	5	6	7
0,3	—	—	—	—	—	1,06	—
0,4	—	—	—	—	0,94	1,26	—
0,5	—	—	—	1,28	1,06	1,45	—
0,6	—	—	—	1,41	1,23	1,61	1,61
0,7	—	—	1,02	1,65	1,34	1,77	1,73
0,8	0,54	0,66	1,14	1,89	1,45	1,93	1,87
0,9	0,59	0,72	1,26	1,97	1,61	2,06	1,98
1,0	0,74	0,86	1,49	2,06	1,77	2,25	2,15
1,1	0,85	0,91	1,61	2,15	1,80	2,34	2,29
1,2	0,96	1,14	1,85	2,24	1,97	2,47	2,53
1,3	1,06	1,30	1,91	2,44	2,06	2,61	2,66
1,4	1,20	1,41	—	2,58	2,15	—	2,77
1,5	1,30	1,57	2,20	2,74	2,34	—	—
1,6	1,53	1,65	2,29	2,88	2,56	—	—
1,7	1,65	1,85	2,45	3,00	2,66	—	—
Zahlwert	2350	805	587	217	5,45	1,05	0,60
	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$						

Tabelle 11.

P-Platte	Schwärzungen in den Spektralbereichen						
log *t*	1	2	3	4	5	6	7
0,3	0,53	—	—	—	—	0,80	—
0,4	0,59	—	—	0,64	—	0,94	—
0,5	0,67	—	1,94	0,86	—	1,20	—
0,6	0,81	—	2,10	1,02	—	1,40	0,72
0,7	0,94	—	2,40	1,01	0,72	1,57	0,91
0,8	1,07	0,49	2,56	1,35	0,76	1,78	1,01
0,9	1,23	0,54	2,66	1,44	0,94	2,04	1,30
1,0	1,43	0,63	2,77	1,73	1,12	2,25	1,36
1,1	1,65	0,67	3,00	1,68	1,26	—	1,60
1,2	1,89	0,76	—	1,87	1,41	—	1,80
1,3	2,00	0,88	—	2,06	1,64	—	1,97
1,4	2,15	1,03	—	2,20	1,89	—	2,08
1,5	2,34	1,21	—	2,30	—	—	2,28
1,6	2,56	1,34	—	2,56	—	—	2,60
1,7	—	1,46	—	—	—	—	—
Zahlwert	4070	668	71,7	5,52	6,20	6,28	2,09
	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$						

Tabelle 12.

	C-Platte							*Cγ*-Platte						
C-Platte	Schwärzungen in den Spektralbereichen													
log *t*	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
0,3	—	—	1,18	1,41	0,76	—	—	0,59	—	1,16	—	—	—	—
0,4	—	—	1,29	1,57	0,88	—	—	0,62	—	1,26	—	1,16	—	—
0,5	—	—	—	1,81	1,09	0,94	—	0,67	—	1,49	—	1,25	—	—
0,6	—	—	1,65	2,02	1,23	1,09	1,13	0,80	—	1,57	—	1,41	—	—
0,7	—	—	1,73	2,10	1,41	1,26	1,30	1,00	—	1,73	—	1,53	—	—
0,8	—	—	1,89	2,34	1,53	1,37	1,49	1,16	0,78	1,85	—	1,68	0,67	—
0,9	—	—	2,10	2,45	1,73	1,53	1,65	1,30	0,89	1,96	0,76	1,85	0,80	—
1,0	—	—	2,10	2,56	1,90	1,69	1,81	1,45	1,12	2,10	0,88	1,96	0,85	—
1,1	0,77	0,91	2,30	2,70	2,06	1,89	1,97	1,57	1,20	2,14	0,96	—	1,07	—
1,2	0,88	1,06	2,50	2,77	2,22	2,02	2,06	1,65	1,34	2,44	1,11	—	1,10	—
1,3	1,00	1,22	—	2,94	2,37	2,17	2,24	1,75	1,49	2,56	1,20	—	1,23	—
1,4	1,23	1,38	—	—	2,55	2,31	2,34	1,89	1,65	2,66	1,34	—	1,45	—
1,5	1,36	1,51	—	—	2,77	2,43	2,56	2,06	1,81	2,79	1,49	—	1,58	—
1,6	1,57	1,65	—	—	3,00	—	2,66	—	1,89	2,88	1,61	—	1,78	—
1,7	1,65	1,75	—	—	—	—	—	—	—	—	1,69	—	1,89	—
Zahlwert	2440	2050	85,7	103,5	18,5	5,32	4,60	7440	1200	83,5	17,55	62,5	6,05	—
	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$													

Tabelle 13.

Nr. des Spektral-bereiches	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ für normale Belichtung				
	Schleussner	Σ	Perorto	Chromo-Isolar	Chromo-Isolar mit Gelbfilter
1	5750	2350	4070	2440	7440
2	1515	805	668	2050	1200
3	568	587	71,7	85,7	83,5
4	201	217	5,52	103,5	17,55
5	51,6	5,45	6,20	18,5	62,50
6	4,43	1,05	6,28	5,32	6,05
7	0,878	0,60	2,09	4,60	—
8	3,25	—	—	—	—

Tabelle 13a.

	Schleussner	Σ	Perorto	Chromo-Isolar	—
$p =$	0,87	0,95	0,85	0,86	—

b) Diskussion.

I. Allgemeine Ergebnisse inbezug auf Gradation und Energiekurven.

Bis auf zwei Ausnahmen bei der Schleussnerplatte — auf die später eingegangen werden wird — zeigen die au den Tafeln 9—13 zusammengestellten Schwärzungskurven für alle Spektralbereiche parallelen Verlauf.

Dieses bemerkenswerte Resultat besagt: Im Bereiche der normalen Belichtung wächst die Schwärzung mit zunehmender Belichtungszeit nach demselben Gesetz, oder: Die Gradation ist für alle Wellenlängen dieselbe.

Dieses Ergebnis weicht von dem von Eder[18]) gefundenen ab, der auf Grund seiner Messungen behauptet, „daß streng genommen jede photographische Platte eine besonders charakteristische Schwärzungskurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge hat.“

Dem gegenüber haben schon Precht und Stenger[19]) einen angenähert parallelen Verlauf der Schwärzungskurven für ungefärbtes Bromsilber erhalten und dabei betont, daß natürlich die zur Erzielung gleicher Schwärzung erforderlichen Lichtmengen sehr stark für die verschiedenen Farben differierten.

Immerhin konnten die von den beiden Forschern erhaltenen Kurven noch Zweifel hinsichtlich der Parallelität aufkommen lassen. Durch den bei allen meinen untersuchten Platten erhaltenen aus-

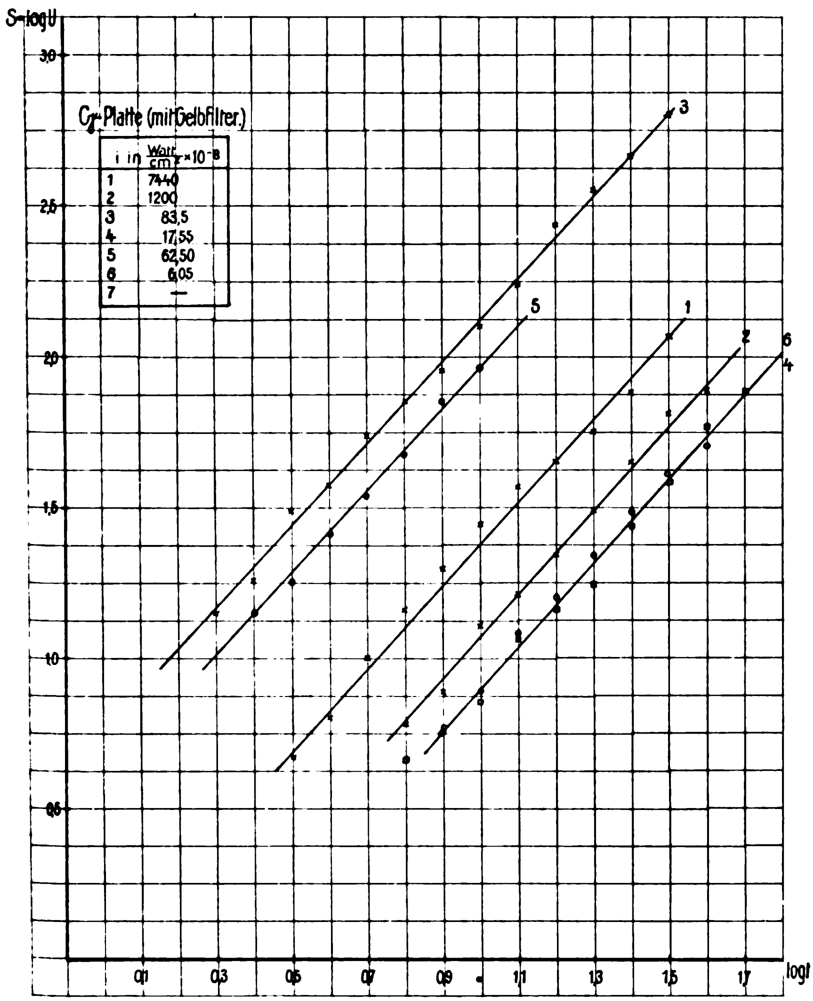


Fig. 13.

nahmslos parallelen Verlauf der Schwärzungskurven dürften alle Zweifel in dieser Hinsicht endgültig behoben sein.

Die in Figur 14—18 enthaltenen Energiekurven erscheinen für die drei Schwärzungswerte in bezug auf die λ-Achse gegeneinander verschoben. Für die Größe der Verschiebung ist die Gradation be-

stimmend. Da diese bei den einzelnen Plattensorten etwas differiert, so ist auch der Abstand der drei Energiekurven bei den einzelnen Platten verschieden groß.

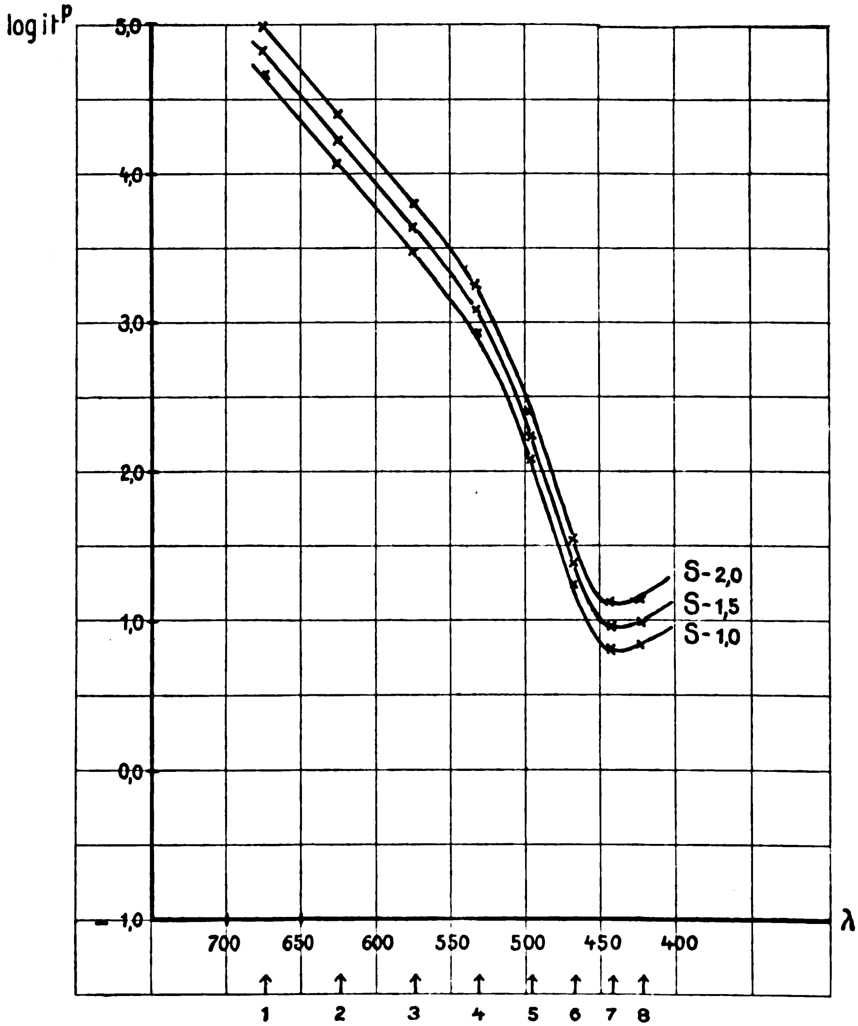


Fig. 14. Schleussnerplatte.

II. Spezielle Ergebnisse für die einzelnen Plattensorten.

α. Die Schleussnerplatte.

Für die einzelnen Plattensorten erkennt man aus den Messungen im speziellen folgendes: Der Anstieg der Schwärzungskurven, d. h.

die Gradation ist in erheblichem Maße von der Temperatur des Entwicklers abhängig. Die Kurven (1) und (8) — Fig. 9 — gelten für $18^1/_2{}^0$, während die übrigen bei 20^0 gewonnen wurden. Die Gradation nimmt mit steigender Temperatur schnell zu. Kurve 6 setzt mit zu niedriger Spannung des Stiftes ein, der anfängliche Verlauf ist in (6) gestrichelt des Interesses halber gezeichnet. Die Platten 7 und 8 sind leicht verschleiert, die korrigierten Kurven 7 und 8 sind zur weiteren Berechnung herangezogen.

Die Energiekurve Fig. 14 zeigt: Die zur Erzielung einer bestimmten konstanten Schwärzung erforderliche Energie nimmt schon im Grün stark ab und erreicht im Blau ein Minimum; die Empfindlichkeit besitzt an dieser Stelle ein Maximum. Die Kurve zeigt auf den ersten Blick, daß die Energiewerte in den einzelnen Farben so stark differieren, daß eine korrekte Farbenwiedergabe mit dieser Bromsilberplatte völlig unmöglich ist. Wie stark die Empfindlichkeit mit der Wellenlänge variiert, zeigen die in Tabelle 17 zusammengestellten relativen Energiemengen, bezogen auf Blau = 1.

β) die Σ-Platte.

Die Schwärzungskurven Fig. 10 verlaufen etwas weniger steil, wie bei der Schleussnerplatte, d. h. die Gradation ist eine etwas

Tabelle 14.

Schwärzung	Platten-Sorte	Nr. 1 log t	Nr. 1 t^p	2 log t	2 t^p	3 log t	3 t^p	4 log t	4 t^p	5 log t	5 t^p	6 log t	6 t^p	7 log t	7 t^p	8 log t	8 t^p
$S = 1,0$	S	1,05	8,18	1,03	7,87	0,83	5,29	0,72	4,23	0,44	2,42	0,66	3,76	0,97	7,14	0,35	2,02
	Σ	1,23	14,80	1,10	11,10	0,67	4,34	0,28	1,85	0,47	2,79	0,15	1,39	0,15	1,39	—	—
	P	0,75	4,35	1,38	14,80	—	—	0,71	4,02	0,94	6,31	0,41	2,23	0,79	4,70	—	—
	C	1,26	11,70	1,16	9,65	0,20	1,48	—	—	0,42	2,28	0,54	2,88	0,48	2,56	—	—
	$C\gamma$	0,73	4,25	0,95	6,57	0,18	1,43	1,08	8,50	0,29	1,78	1,08	8,50	—	—	—	—
$S = 1,5$	S	1,24	12,00	1,22	11,50	1,02	7,71	0,91	6,20	0,63	3,16	0,85	5,50	1,16	10,25	0,53	2,90
	Σ	1,60	33,10	1,45	23,90	1,03	9,55	0,63	3,97	0,83	6,17	0,50	2,99	0,50	2,99	—	—
	P	1,03	7,50	1,66	25,70	0,27	1,70	0,99	6,95	1,22	10,90	0,68	3,78	1,07	8,13	—	—
	C	1,60	22,90	1,50	18.90	0,53	2,82	0,28	1,73	0,75	4,82	0,88	5,61	0,82	4,99	—	—
	$C\gamma$	1,10	8,85	1,31	13,40	0,55	2,97	1,43	17,00	0,66	3,70	1,43	17,00	—	—	—	—
$S = 2,0$	S	1.43	17,55	1,41	16,90	1,21	11,30	1,10	9,08	0,81	5,07	1,04	8,03	1,35	15,00	0,70	4,08
	Σ	—	—	1,82	53,70	1,38	21,00	1,00	8,90	1,19	13,50	0,86	6,56	0,86	6,56	—	—
	P	1,31	13,00	—	—	0,54	2,88	1,26	11,75	1,49	18,53	0,96	6,55	1,34	13,80	—	—
	C	—	—	1,84	36,30	0,87	5,50	0,61	3,30	1,09	8,45	1,21	10,70	1,15	9,48	—	—
	$C\gamma$	1,45	17,60	1,67	27,30	0,91	6,08	1,80	35,50	1,03	7,67	1,80	35,50	—	—	—	—
Belichtungszeit		log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p	log t	t^p

Tabelle 15.

		Lichtmenge $i\,t^p$ in $10^{-8}\,\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek.							
Schwärzung	Platte	1	2	3	4	5	6	7	8
$S = 1,0$	S	47000	11900	3000	850	125	16.7	6,27	6,55
	Σ	34800	8930	2540	401	15,2	1,46	0,834	—
	P	17700	9900	—	22,2	39,2	14,6	9,8	—
	C	28300	19800	127	—	42,2	15,3	10,8	—
	$C\gamma$	31700	7880	119,4	149,2	111,4	51,5	—	—
$S = 1,5$	S	69000	17400	4380	1246	163	24,4	9,0	9,42
	Σ	77800	19200	5600	860	33,6	3,14	1,80	—
	P	30500	17200	122	38,4	67,5	24,3	17,0	—
	C	56000	38700	241	179	89	29,9	22,9	—
	$C\gamma$	66000	16100	248	299	232	103	—	—
$S = 2,0$	S	100800	25600	6400	1826	262	35,6	13,18	13,30
	Σ	—	43200	12300	1930	73,6	6,9	3,34	—
	P	53000	—	206	64,7	115	41,1	28,9	—
	C	—	74400	471	342	156	57	43,6	—
	$C\gamma$	131000	32800	508	624	480	215	—	—

Tabelle 16.

		Logarithmus des Zahlwertes von $i \cdot t^p$							
Schwärzung	Platte	1	2	3	4	5	6	7	8
$S = 1,0$	S	4,672	4,076	3,477	2,930	2,097	1,223	0,797	0,816
	Σ	4,542	3,951	3,405	2,603	1,182	0,164	0,921-1	—
	P	4,248	3,986	—	1,346	1,593	1,164	0,991	—
	C	4,455	4,297	2,104	—	1,625	1,185	1,033	—
	$C\gamma$	4,501	3,897	2,077	2,174	2,047	1,712	—	—
$S = 1,5$	S	4,839	4,240	3,642	3,096	2,212	1,387	0,954	0,974
	Σ	4,891	4,283	3,748	2,934	1,526	0,497	0,255	—
	P	4,484	4,236	2,086	1,584	1,830	1,385	1,230	—
	C	4,748	4,587	2,382	2,253	1,950	1,476	1,360	—
	$C\gamma$	4,820	4,207	2,394	2,476	2,366	2,013	—	—
$S = 2,0$	S	5,003	4,408	3,806	3,262	2,418	1,551	1,120	1,124
	Σ	—	4,635	4,090	3,286	1,867	0,837	0,524	—
	P	4,724	—	2,314	1,810	2,060	1,617	1,461	—
	C	—	4,872	2,673	2,534	2,193	1,756	1,640	—
	$C\gamma$	5,117	4,516	2,706	2,795	2,681	2,333	—	—

schwächere. Man kann mit dieser Platte eine größere Skala von Helligkeitswerten beherrschen.

Die Energiekurven Fig. 15 bestätigen die von den Fabrikanten Gebrüder Lumière angegebene hohe Empfindlichkeit, die schon

im Grün rapid zunimmt und im Blau die der Schleussnerplatte weit übertrifft. Für Messungen im Violett reichte die Bolometerempfindlichkeit nicht aus, doch zeigen die Kurven schon deutlich das Maximum. Die relativen Energiemengen enthält Tabelle 18.

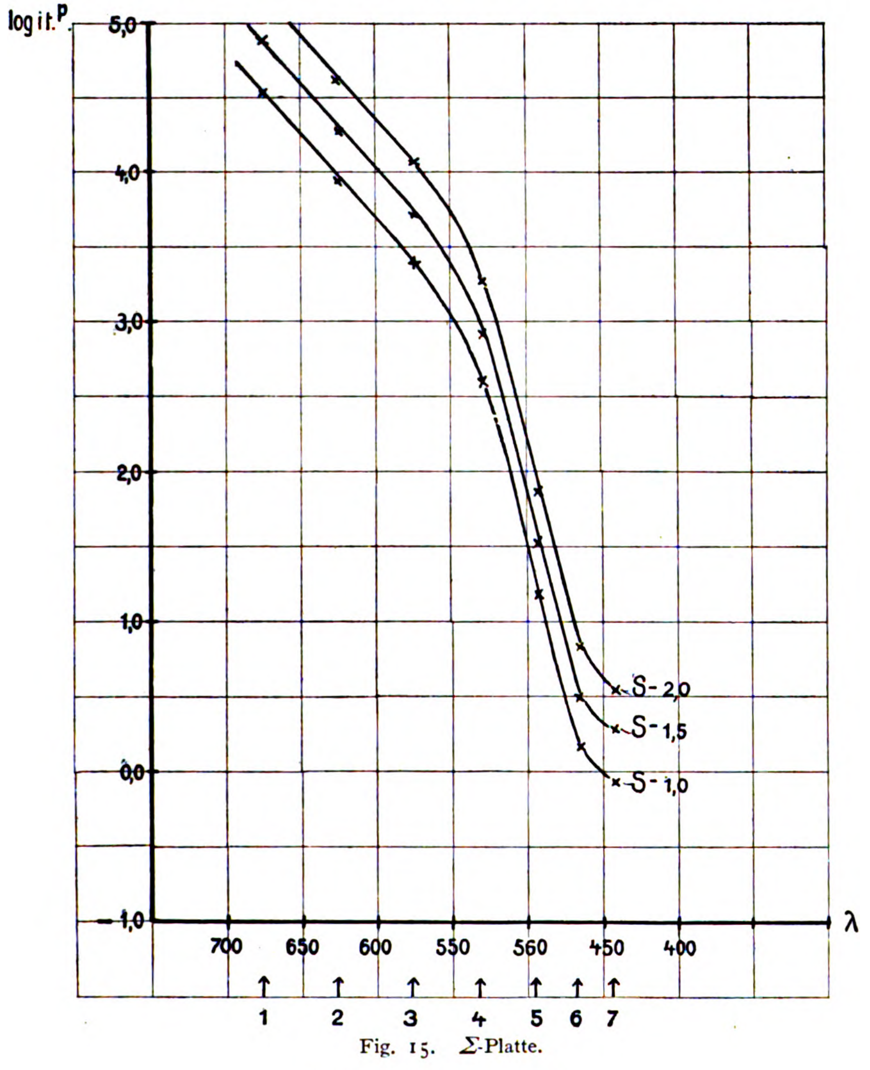


Fig. 15. Σ-Platte.

γ) die Perortoplatte.

Zu den Schwärzungskurven Fig. 11 ist wenig zu bemerken. 6 besitzt infolge der etwas höheren Temperatur des Entwicklers einen etwas steileren Anstieg, den richtigen Verlauf stellt (6) dar.

Tabelle 17. *S*-Platte.

Farbe	Relative Intensität
Rot	7500
Orange	1900
Gelb	480
Hellgrün	136
Dunkelgrün	20
Hellblau	2,66
Dunkelblau	1
Violett	1,04

Tabelle 18. Σ-Platte.

Farbe	Relative Intensität
Rot	41750
Orange	10700
Gelb	2940
Hellgrün	480
Dunkelgrün	18,2
Blaugrün	1,75
Blau	1
—	—

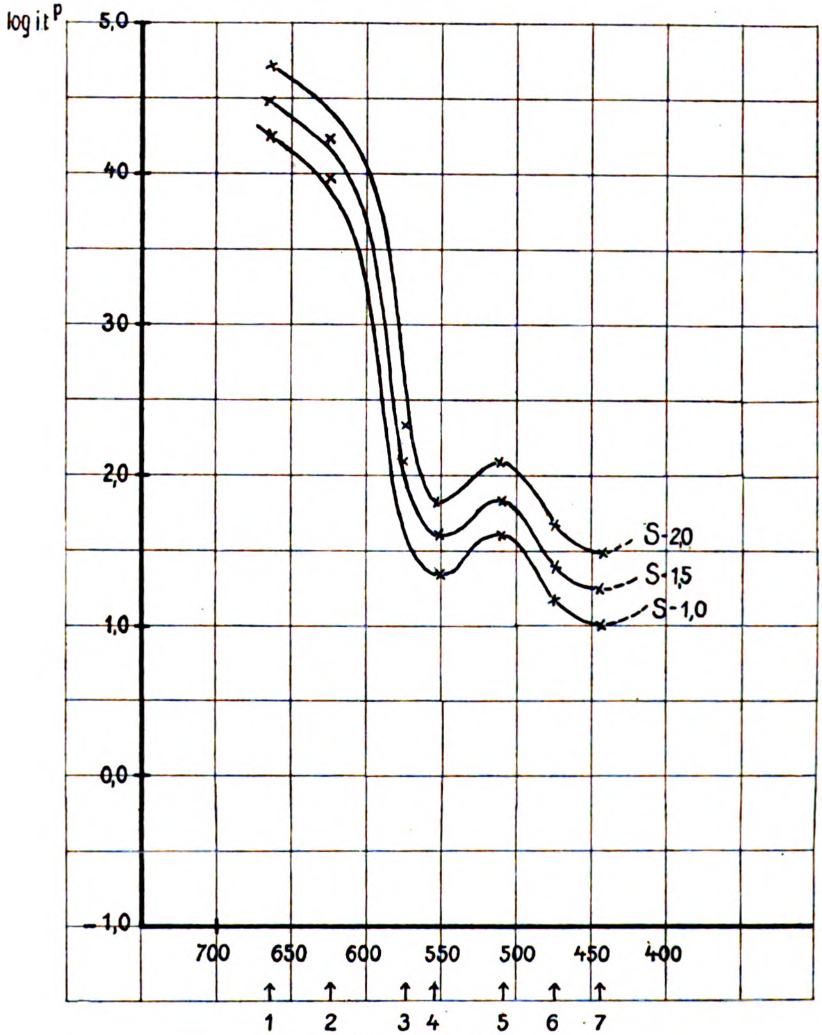


Fig. 16. Perortoplatte.

4 ist durch mehrere regelmäßige Spannungssprünge der Nernstlampe unterbrochen. Die hierdurch bedingten größeren Werte von *S* sind des Interesses halber gestrichelt zu (4) verbunden, fanden aber keine Berücksichtigung.

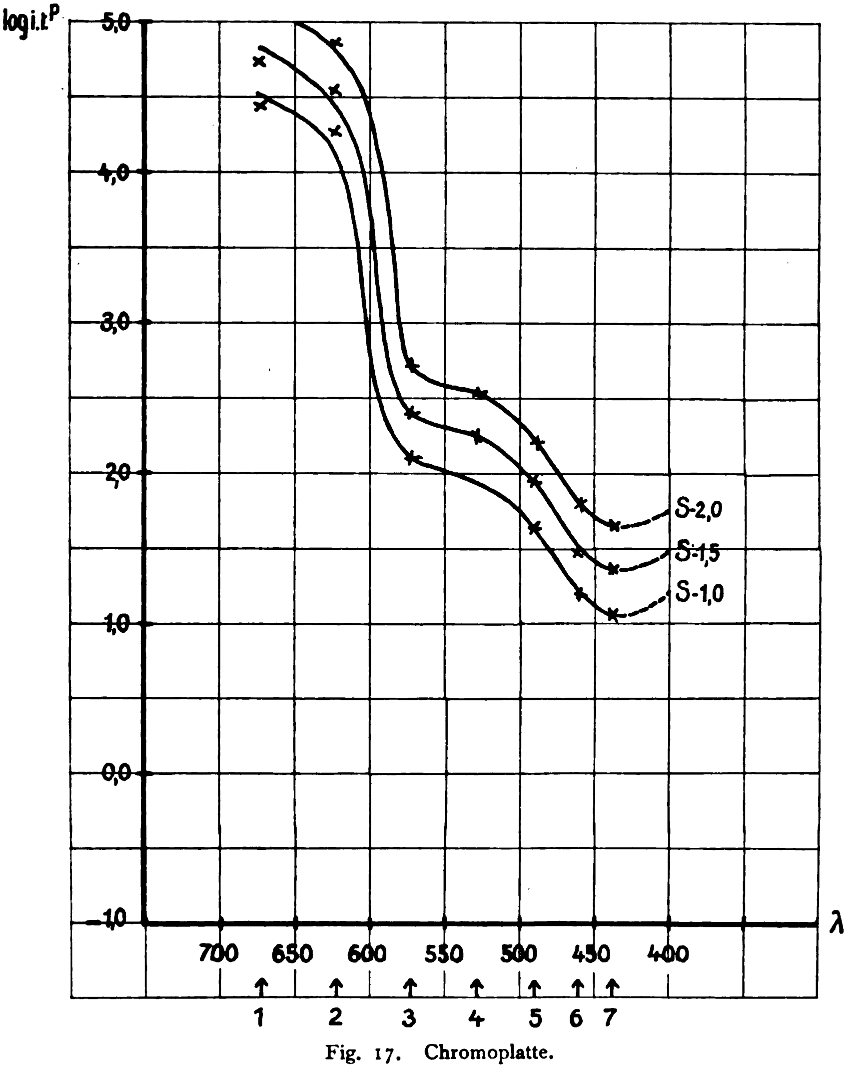


Fig. 17. Chromoplatte.

Die Perortoplatte ist eine orthochromatische Platte. Hielten Platten dieser Art im strengen Sinne, was ihr Name verspricht, so würde die Energiekurve für solche Platten einen der Abszisse parallelen Verlauf haben. Wie wenig auch die Perortoplatte dieser

Forderung noch entspricht, zeigen die Energiekurven Fig. 16. Der Verlauf weicht von dem der bisher betrachteten, nicht sensibilisierten Platten allerdings wesentlich ab. Schon im Orange tritt eine große

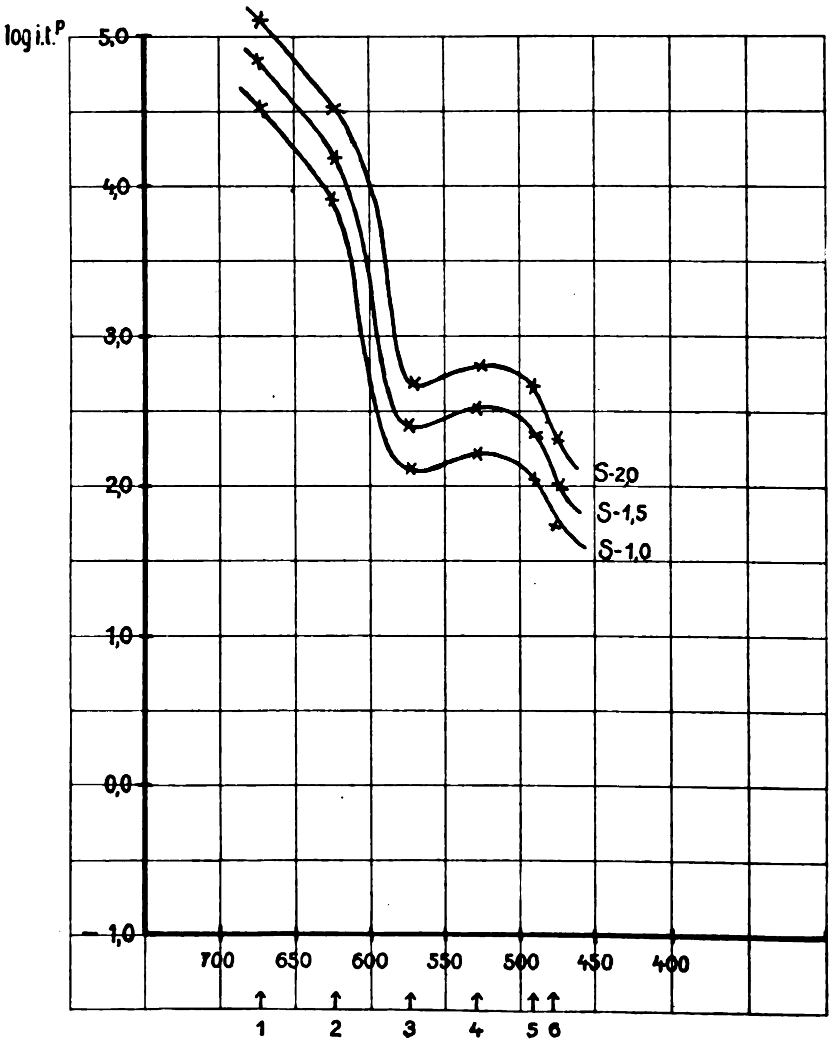


Fig. 18. Chromoplatte mit Filter.

Steigerung der Empfindlichkeit ein, die im Gelb ein erstes Maximum erreicht. Nach dem Grün zu nimmt die Empfindlichkeit wieder ab, um schließlich im Blau ein zweites Maximum, das nur wenig höher liegt, wie das erste, zu erreichen.

δ) die Chromo-Isolarplatte.

Auch die Chromo-Isolarplatte ist eine orthochromatische. Ihre Schwärzungskurven ohne und mit Gelbfilter zeigen Fig. 12 und 13. Die Energiekurven der ersteren Fig. 17. Die Platte hat im Rot noch etwas an Empfindlichkeit vor der Perortoplatte voraus. Auch fehlt — ein weiterer Vorzug — das Grünminimum, allerdings auf Kosten des Maximums im Gelb, das ausgeglichen erscheint. Während die Blauempfindlichkeit ganz normal ist, bleibt die Gesamtempfindlichkeit beträchtlich hinter der der Perortoplatte, die allerdings auch den Anspruch erhebt, eine Momentplatte zu sein. Fig. 18 enthält schließlich die Energiekurven für die gleiche Platte bei Anwendung des von der Fabrik beigegebenen Gelbfilters, das eine noch korrektere Farbenwiedergabe ermöglichen soll. Diese wird auch tatsächlich erreicht, und zwar dadurch, daß der Orangewert gedrückt und die der kürzeren Wellenlängen etwas gehoben werden. — Blau konnte leider wegen der partiellen Absorption des Filters in dieser Farbe nicht mit durchgemessen werden. — Die korrektere Farbenwiedergabe erfolgt auf Kosten der Gesamtempfindlichkeit, die auch nach den Angaben der „Agfa" etwa nur $^1/_6$ der Empfindlichkeit der Platte ohne Filter beträgt. Die relativen Energiemengen enthält Tabelle 20.

Tabelle 19. *P*-Platte.

Farbe	Relative Intensität
Rot	1800
Orange	1010
Gelb (575)	7,18
Gelb (550)	2,25
Grün	3,96
Dunkelgrün	1,43
Blau	1

Tabelle 20. *C*-Platte.

Farbe	Relative Intensität	
Rot	*C* 2450	*Cγ* 640
Orange	1690	156
Gelb	10,5	2,14
Gelbgrün	7,8	2,90
Grün	3,9	2,25
Blaugrün	1,3	1
Blau	1	—

III. Vergleich der einzelnen Plattensorten.

Den Vergleich der verschiedenen Platten ermöglicht Fig. 19, in der die Kurven für $S = 1,5$ zusammengestellt sind. Die Vorzüge der einzelnen Platten, kurz zusammengefaßt, sind danach: Die Schleussnerplatte ist normalempfindlich, übertrifft übrigens alle anderen untersuchten Platten an Gleichmäßigkeit der Schicht, von der die Schwärzungskurven Fig. 9 ein beredtes Zeugnis ablegen. Die Σ-Platte ist die empfindlichste, wenigstens für Grün und Blau;

im Grün erreicht sie sogar die Perortoplatte, die ihrerseits große Orthochromasie verbunden mit relativ großer Empfindlichkeit besitzt. Eine noch bessere Farbenwiedergabe ermöglicht die Chromo-Isolar-

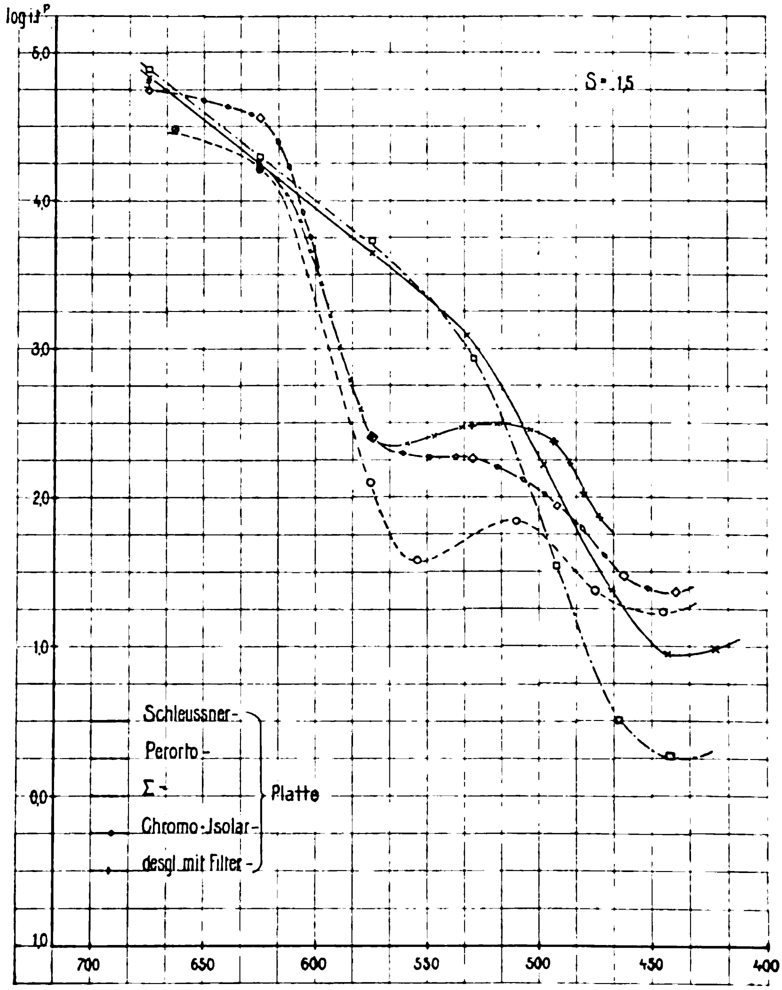


Fig. 19.

platte, besonders in Verwendung mit dem Gelbfilter; allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit.

Die zur Schwärzung erforderlichen absoluten Energiebeträge sind bei den hochempfindlichen Platten überaus klein. Für die Schleussnerplatte genügen z. B. im Blau ca. $6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek., um die

Schwärzung $S = 1$ hervorzubringen. Ist die Annahme richtig, daß etwa der 60te Teil zur Erzielung des Schwellwertes genügt, so würde die Schleussnerplatte auf $1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek. ansprechen, die Σ-Platte sogar schon auf $1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek.; das sind recht kleine Energiemengen.

Endlich seien meine Ergebnisse mit den Seite 158 erwähnten Messungen anderer Forscher verglichen.

Für sein Blaufilter ($\lambda = 415—475\ \mu\mu$) erhielt Precht[20]) den Wert $428 \cdot 10^{-7} \frac{\text{gr. cal.}}{\text{Sek.}}$ für die Schwärzung $S = 1$. Die Schleussnerplatte verlangt jedoch nach meinen Messungen für den gleichen Spektralbereich etwa $1{,}5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{gr. cal.}}{\text{Sek.}}$ d. h ca. $\frac{1}{3000}$ des Prechtschen Wertes. Diese große Differenz liegt zweifelsohne an dem Umstand, daß Precht die das Blaufilter passierenden Wärmestrahlen mitgemessen hat. — Ein Vergleich mit den Ebertschen Werten ist an dieser Stelle nicht möglich, da Eberts Werte für weißes Licht berechnet sind: sie werden im nächsten Kapitel noch herangezogen werden.

7. Absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilberplatten gegen weißes Licht.

Die Empfindlichkeit einer Platte pflegt in der Praxis nach dem log t bemessen zu werden, welcher noch bei Belichtung mit einer Hefnerlampe aus 1 m Entfernung eine merkbare Schwärzung hervorbringt. Es schien daher erwünscht, auch für unzerlegtes weißes Licht einige absolute Messungen durchzuführen. Wählt man dazu das Licht der Hefnerlampe, so kann man die üblichen sensitometrischen Skalen in absolutem Maße auswerten.

Daneben schien es interessant, die entsprechenden Messungen für das weiße Licht der Nernstlampe durchzuführen, deren höhere Temperatur eine ganz andere Zusammensetzung der Strahlung bedingt wie bei der Hefnerlampe.

Diese Messungen geben aufs neue Gelegenheit, die gleichmäßige Verteilung der Empfindlichkeit über die Platte hin zu prüfen, die von Hartmann[21]) mehr oder weniger angezweifelt ist. Zu diesem Zwecke wurden die Platten aller vier Sorten an verschiedenen Stellen ihrer Fläche gleichen Lichtwirkungen ausgesetzt und die resultie-

renden Schwärzungen gemessen. Die in Tabelle 21 zusammengestellten Werte zeigen keine beträchtlichen Abweichungen, indessen ist ihre Zahl zu klein, um ein abschließendes Urteil zu gegestatten.

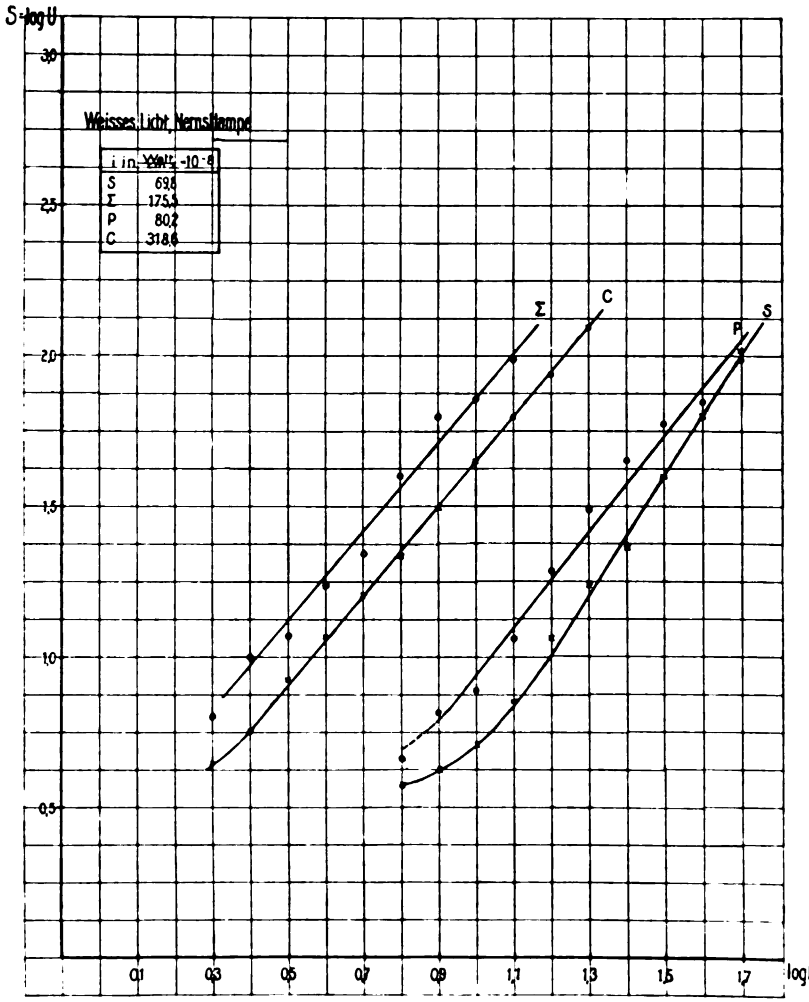


Fig. 20.

Wie früher, wurde sodann jede der vier Platten mit einer durch Vorversuche ermittelten absoluten Intensität i[22]) (Tabelle 22) und den bekannten Zeiten belichtet, und zwar bei der ersten Serie mit der Nernstlampe. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 22 bis 24,

sowie den Fig. 20 und 21 niedergelegt. Die erzielten Schwärzungen enthält Tabelle 22. Diese sind wie früher als Funktion von log t in den Schwärzungskurven Fig. 20 und 21 dargestellt. Diesen Kurven sind die den Schwärzungswerten $S = 1{,}0;\ 1{,}5;\ 2{,}0$

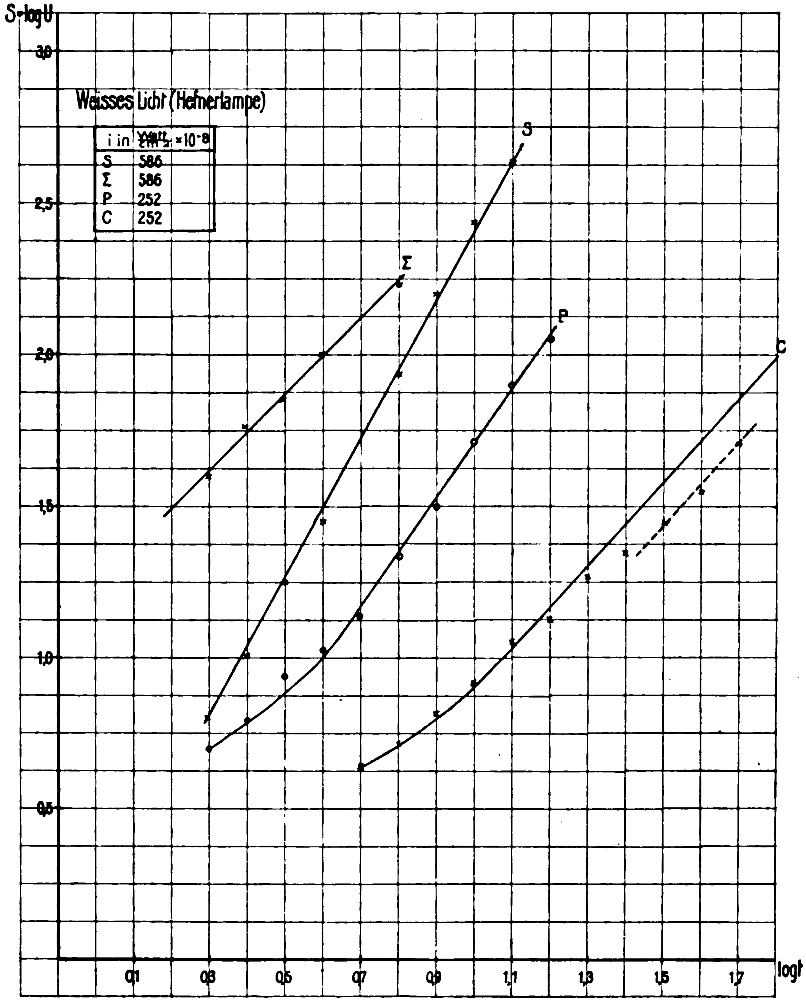


Fig. 21.

entsprechenden log t entnommen und mit den Werten t und t^p für beide Lichtquellen in Tabelle 23 vereinigt. Tabelle 24 enthält endlich die aus den Werten der Tabellen 22 und 23 gebildeten Lichtmengen $i\,t$ (und $i\,t^p$) wie früher in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek., für die bekannten Schwärzungen.

Tabelle 21.

Schleussner-Platte	Σ-Platte	Perorto-Platte	Chromo-Isolarplatte	
			a	b
1,20	1,69	1,44	1,00	0,76
1,20	1,73	1,21	1,00	0,77
1,16	1,65	1,30	1,06	0,70
1,12	1,61	1,44	1,01	0,80
1,12	1,73	1,27	—	—

Tabelle 22.

Weißes Licht (Hefnerlampe H / Nernstlampe N) Schwärzungsmessungen.

S für Schleussner			Perorto		Σ		Chromo-Isolar	
log t	N	H	N	H	N	H	N	H
0,3	—	0,80	—	0,69	0,80	1,61	0,65	—
0,4	—	1,01	—	0,78	1,00	1,76	0,76	—
0,5	—	1,25	—	0,94	1,08	1,85	0,93	—
0,6	—	1,45	—	1,02	1,24	2,00	1,06	—
0,7	—	—	—	1,14	1,34	—	1,20	0,64
0,8	0,58	1,74	0,66	1,34	1,60	2,22	1,33	0,71
0,9	0,62	1,94	0,82	1,49	1,80	—	1,49	0,82
1,0	0,70	2,20	0,88	1,71	1,85	—	1,65	0,92
1,1	0,84	2,43	1,06	1,90	1,97	—	1,80	1,06
1,2	1,06	2,64	1,28	2,05	—	—	1,93	1,12
1,3	1,23	2,80	1,49	2,15	—	—	2,10	1,26
1,4	1,37	3,00	1,65	2,29	—	—	2,29	1,34
1,5	1,60	—	1,77	—	—	—	—	1,44
1,6	1,85	—	1,83	—	—	—	—	1,53
1,7	2,02	—	1,98	—	—	—	—	1,69
Zahlwert	69,8	586	80,2	252	175,5	586	318,6	252
	Absolute Intensität in $10^{-8}\ \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$							

Diskussion.

Aus den Schwärzungskurven ist die jeder Platte charakteristische Gradation zu entnehmen, die mit der für die einzelnen Spektralfarben gefundenen übereinstimmt, eine Folge und gewissermaßen auch ein Beweis des Seite 188 gefundenen Gesetzes.

Die Lichtmengen it in Tabelle 24 lassen die hohe Empfindlichkeit der Σ-Platte auch gegen weißes Licht erkennen. Die Schleussner- und Perortoplatte sind in dieser Beziehung ziemlich gleichwertig, während die Chromo-Isolarplatte — übrigens im Einklang mit den

Angaben der Fabrik — eine ziemlich geringe Empfindlichkeit aufweist

Die absolute Empfindlichkeit sei in einem Beispiel — zu weiteren fehlen die Sensitometerskalen — mit der praktischen Empfindlichkeit, deren Angabe in Scheinergraden erfolgt, verglichen. Nach

Tabelle 23.

Platten-Sorte	$S = 1{,}0$			$S = 1{,}5$			$S = 2{,}0$			Licht-quelle
	log *t*	*t*	*tp*	log *t*	*t*	*tp*	log *t*	*t*	*tp*	
Schleussner	0,39	2,45	1,98	0,60	3,98	3,34	0,82	6,61	5,19	*H*
	1,20	15,85	11,1	1,45	28,2	18,2	1,70	50,1	30,2	*N*
Σ	—	—	—	0,21	1,62	1,58	0,60	3,98	3,71	*H*
	0,42	2,63	2,50	0,76	5,75	5,27	1,10	12,6	11,1	*N*
Perorto	0,60	3,98	3,24	0,89	7,76	5,72	1,17	14,8	9,87	*H*
	1,04	10,96	7,67	1,35	24,2	14,1	1,67	46,8	26,3	*N*
Chromo	1,08	12,0	8,50	1,44	27,5	17,4	1,81	64,5	36,3	*H*
	0,57	3,72	3,10	0,90	7,94	5,96	1,23	17,0	12,0	*N*

Tabelle 24.

Platten-Sorte	$S = 1{,}0$		$S = 1{,}5$		$S = 2{,}0$		Licht-quelle
	i t	*i tp*	*i t*	*i tp*	*i t*	*i tp*	
Schleussner	1436	1160	2330	1956	3880	3040	*H*
	1106	773	1960	1270	3500	2100	*N*
Σ	—	—	950	926	2330	2175	*H*
	462	439	1025	925	2210	1950	*N*
Perorto	1000	816	1930	1440	3725	2480	*H*
	880	615	1940	1130	3750	2110	*N*
Chromo	3025	2140	6910	4380	16100	9150	*H*
	1182	988	2530	1900	5410	3825	*N*

Eders Angaben beträgt der Schwellenwert für Schleussnerplatten bei 3 Minuten Entwicklungsdauer mit dem von mir benutzten Eisenoxalatentwickler etwa 7^0 Scheiner.

Zur Erzielung der Schwärzung $S = 1$ bedarf es ferner einer rund 60fachen Lichtmenge.

Nun wird aber $S = 1$ nach Tabelle 24 andererseits hervorgebracht durch $1436 . 10^{-8} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek.; so daß der Schwellenwert — 7° Scheiner — eine absolute Energie von $24 . 10^{-8} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek. erfordert.

Bei Anwendung der Nernstlampe muß die infolge der höheren Temperatur gesteigerte Intensität der kürzeren Wellen eine unverhältnismäßig stärkere Zunahme der Schwärzung bedingen, oder es muß zur Erreichung der gleichen Schwärzung eine kleinere Lichtmenge als bei der Hefnerlampe notwendig sein, was die Werte in Tabelle 24 unmittelbar bestätigen. Abweichungen können leicht dadurch bedingt sein, daß nicht nur die Intensitätsverteilung im Spektrum der Lichtquelle, sondern auch die Energiekurve der betreffenden Platte für die Schwärzung bestimmend wirken. Unter der Annahme, daß der „deutlichen Schwärzung" Eberts[23]) etwa die Schwärzung $S = 1{,}5$ entspricht, läßt sich auch der Wert von 1000 Erg., den Ebert für eine solche Schwärzung fordert, mit meinen Resultaten vergleichen. Es zeigt sich dabei eine Übereinstimmung bis auf eine Zehnerpotenz, die eine relativ gute ist, wenn man berücksichtigt, daß Ebert Energie- und Schwärzungswert doch nur schätzungsweise angegeben hat.

8. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Es wurde ein Linearbolometer von bisher nicht erreichter Empfindlichkeit konstruiert, welches gestattete, die spektral zerlegte Strahlung eines Nernststiftes über das ganze Spektrum hin in absolutem Maße zu messen.

2. Es wurden für eine Anzahl der gangbarsten Plattensorten die Schwärzungen gemessen, die durch eine in absolutem Maße gemessene Lichtstrahlung eines bestimmten Wellenlängenbereiches hervorgebracht wurden.

3. Aus den Messungen ergab sich:

a) Für die Bromsilbergelatineplatten gilt nicht das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz $it =$ konst., sondern das von Schwarzschild aufgestellte $it^p =$ konst. und zwar für alle Farben. Der Exponent p ergab sich im Mittel

für die	Schleussnerplatte	zu	0,87
„ „	Σ-Platte	„	0,95
„ „	Perortoplatte	„	0,85
„ „	Chromo-Isolarplatte	„	0,86.

b) Der Verlauf der Schwärzungskurven oder die Gradation ist von der Wellenlänge bei normaler Belichtung unabhängig.

4. Aus den Schwärzungskurven wurden die Energiekurven für die verschiedenen Plattensorten konstruiert, in denen als Funktion der Wellenlänge der Logarithmus derjenigen absoluten Strahlungsenergie aufgetragen ist, welche die Schwärzungen $S = 1; 1,5; 2,0$ hervorbringt.

5. Die Energien, die eine soeben noch wahrnehmbare Schwärzung — die Schwellwerte — hervorbrachten, sind für das Maximum der Empfindlichkeit in Nähe von $\lambda = 450\ \mu\mu$ und die einzelnen Plattensorten folgende:

Schleussnerplatte	10,5	$\cdot 10^{-10} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ Sek.
Σ-Platte	1,38	
Perortoplatte	16,3	
Chromo-Isolarplatte	17,8	

6. Entsprechende Energie- und Schwärzungsmessungen wurden an denselben Plattensorten gemacht, indem diese mit dem unzerlegten Lichte der Hefnerlampe und der Nernstlampe bestrahlt wurden. Diese Messungen ermöglichen die Auswertung der üblichen Sensitometerskalen in absolutem Maß.

Anmerkungen.

1) H. Ebert, Strahlungsempfindlichkeit von Gelatine-Trockenplatten in absolutem Maß. Eders Jahrb. **1894**.

2) J. Precht u. E. Stenger, Energiewerte der chemischen Strahlung hinter Dreifarbenfiltern. Phys. Zeitschr. **IV**. 332.

3) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Bolometrische Untersuchungen. W. A. B. **46.** 1892.

4) Den Besitzern von E. Kuhns Drahtfabrik, den Herren Gebrüder Schmiedmer-Nürnberg, die uns das Plätten der Drähte in entgegenkommender Weise ausführen ließen, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

5) William W. Coblentz, Investigations of Infrared-Spectra. **1905.** 298.

6) Rubens und Paalzow, Anwendung des bolometrischen Prinzips auf elektr. Messungen. W. A. **37.** 89.

7) Für freundliche Überlassung desselben aus der Sammlung des physiologischen Institutes in Göttingen sei dem Direktor desselben, Herrn Prof. Verworn, auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

8) Precht, Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes. Archiv f. wiss. Phot. **I.** 1899. 59.

9) Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie. **III.** 1903. 235.

10) Ebenda. 213.

11) J. Hartmann, Ein Apparat zur exakten Vergleichung der Schwärzung photographischer Platten. Eders Jahrb. **1899.**

12) R. Luther, Nomenklatur. Zeitschr. f. phys. Chem. **33.** 1900.

13) K. Schwarzschild, Publikationen d. v. Kufnerschen Sternwarte. **V.** 1900.

14) Nicht unerwähnt darf hier bleiben, daß nach Hurter und Driffield die Zahl, welche das Maß der Schwärzung repräsentiert, bei der gleichen Plattensorte und Entwicklungsart dem Gewichte des metallischen Silbers proportional ist; d. h. also proportional der Menge des das auffallende Licht schwächenden Stoffes. Eders Jahrb. **1899.** 219.

15) Hurter u. Driffield. Eders Jahrb. **1893.** 20.

16) Michalke, Abney, Miethe. Eders Handb. d. Phot. 2. Aufl. **II.** 3. — Precht. Eders Jahrb. **1899.** 457. — Englisch. Arch. f. wiss. Phot. und: Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. Monographie **1901.**

17) Schwarzschild, Photogr. Korresp. **1899.** — Eders Jahrb. 1900, Publikationen der v. Kuffnerschen Sternwarte. **V.** 1900.

18) Eder. Handb. d. Phot. **III.** 272. 5. Aufl.

19) Precht u. Stenger. Phys. Zeitschr. **VI.** 1905. 333.

20) Precht. Phys. Zeitschr. **VI.** 1905.

21) J. Hartmann, Konstanz der Empfindlichkeit. Eders Jahrb. **1906.**

22) Die Wärmestrahlen wurden durch eine Wasserschicht von 40 mm Dicke fast restlos von Bolometer und Platte ferngehalten.

23) Ebert. Eders Jahrb. **1894.**

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität,
November 1908.

Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen.

Von
Heinrich Behrens.

Mit 6 Figuren.

I. Übersicht über die früheren Arbeiten.

Die Metalle Eisen, Kobalt und Nickel bilden wegen ihrer großen magnetischen Suszeptibilität ein besonders interessantes Objekt zur Untersuchung auf magnetische Zirkularpolarisation und sind infolgedessen Gegenstand einer Reihe diesbezüglicher Arbeiten gewesen. Die ersten Beobachtungen wurden von Hall[1]) angestellt und zwar mit Nickelspiegeln, die er durch kathodische Zerstäubung eines dünnen Drahtes gewonnen hatte. Seine Bemühungen, magnetische Drehungen nachzuweisen, verliefen jedoch resultatlos. Erfolgreicher waren die Arbeiten Kundts, der bei der Herstellung der Spiegel zum erstenmal das elektrolytische Verfahren benutzte, und zwar mit solchem Erfolg, daß es weiterhin fast ausschließlich zur Anwendung gelangte. Kundts erste Untersuchungen[2]) waren mehr qualitativer Natur. Er beobachtete bei Eisenspiegeln je nach ihrer Dicke Drehungen bis zu $3{,}5^0$, bei Kobalt- und Nickelspiegeln bis zu $1{,}5^0$, resp. $0{,}8^0$. Später stellte Kundt[3]) mit Eisen allein auch quantitative Messungen an und entdeckte dabei, daß die Drehung bei dem genannten Metalle in einem Felde von ca. 17000 cgs ihr Maximum erreicht. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels Wägung ermöglichte es ihm, die Maximaldrehung auf die Längeneinheit umzurechnen. Dabei ergab sich der ungeheure Wert von 218000^0. Du Bois[4]) dehnte die letzten Untersuchungen Kundts auf Kobalt und Nickel aus und konstatierte bei diesen ein dem Eisen ganz analoges Verhalten. Beide Metalle erreichen bei bestimmter Feldstärke ihr Drehungsmaximum, Kobalt bei 11000 cgs, Nickel bei 7000 cgs. Im ersten Fall beträgt die Maximaldrehung für die Längeneinheit 198000, im zweiten 89000^0. Durch Vergleich seiner Resultate mit denen von Rowland, der kurz vorher die magnetische Suszeptibilität der drei ferromagnetischen Metalle gemessen hatte, gelang Du Bois auch der Nachweis des schon von Kundt als Vermutung ausgesprochenen Satzes, daß Drehung und Magnetisierung in den drei genannten Metallen einander proportional sind. Die gelegent-

liche Beobachtung Kundts, daß rote Strahlen in Eisen stärker gedreht werden als blaue, war die Veranlassung zur Arbeit W. Lobachs,[5]) der die Dispersion der Drehung genauer untersuchte und bei allen drei Metallen die von Kundt konstatierte Anomalie bestätigt fand. Bald darauf wurde von Hirsch[6]) die Einwirkung von Temperaturveränderungen auf die magnetische Drehung gemessen. Nach Hirsch wird die Drehung in Feldern, in denen die magnetische Sättigung der Spiegel noch nicht erreicht ist, durch Temperatursteigerungen von 25° auf ca. 350° nicht beeinflußt, im Sättigungsbereiche dagegen nimmt sie bei Erhöhung der Temperatur von 300° auf ca. 350° rapide ab.

Die letzte Erscheinung konnte Hirsch nur bei Nickel beobachten, da er mit dem von ihm benutzten Magneten nicht zum Sättigungsbereiche von Kobalt und Nickel gelangen konnte. Aus der allerneuesten Zeit ist dann noch die Arbeit von Harris[7]) zu erwähnen, der zum ersten Male seit Hall bei der Herstellung der Spiegel das Zerstäubungsverfahren wieder zur Anwendung brachte. Harris erweiterte die Lobachschen Dispersionsmessungen, die nur an vier Punkten des Spektrums vorgenommen waren, an einem Eisenspiegel auf neun Punkte. Qualitativ stimmten seine Beobachtungen zwar mit denen Lobachs überein, d. h. auch er fand anomale Dispersion. Quantitativ, d. h. bezüglich der Gesamtdispersion ergaben sich dagegen sehr große Unterschiede. Rechnet man die von Harris gefundenen Werte für die Gesamtdispersion auf die Längeneinheit um (unter Annahme einer absoluten Drehung von 198000° für $\lambda = 557\ \mu\mu$), so ergibt sich zwischen diesem und dem von Lobach ermittelten eine Differenz von 220000°.

Dieser Unterschied, sowie der Umstand, daß die früheren Arbeiten fast sämtlich nach jetzt veralteten, relativ unempfindlichen Methoden ausgeführt wurden, boten die Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung. Dieselbe hat es sich zur Aufgabe gesetzt:

1. die Drehungsmessungen an den drei ferromagnetischen Metallen bei anderer Herstellungsart der Spiegel zu wiederholen;

2. die Dispersionskurve für die drei genannten Metalle, die mit Rücksicht auf die in neuerer Zeit ausgebaute elektromagnetische Theorie der Dispersion ein gewisses Interesse besitzt, für mehrere Spiegel und zahlreiche Punkte im Spektrum genauer festzulegen;

3. auch die übrigen, in ihrem magnetischen Verhalten dem Eisen, Kobalt und Nickel nahestehende Metalle, nämlich Mangan und Chrom, in den Kreis der Beobachtung zu ziehen. Bei allen

diesen Untersuchungen bot sich zugleich Gelegenheit, die Unterschiede in dem Verhalten der nach der elektrolytischen und der Zerstäubungsmethode hergestellten Spiegel festzustellen und die Brauchbarkeit der Zerstäubungsmethode zur Herstellung reiner und normaler Spiegel zu prüfen, da die Drehungsmessung ein sehr empfindliches Reagens auf die chemische Beschaffenheit des niedergeschlagenen Metalles ist.

II. Herstellung der Spiegel.

Jede der beiden soeben erwähnten Methoden zur Herstellung dünner Metallspiegel besitzt gewisse Vorteile und Nachteile. Das elektrolytische Verfahren liefert in jedem Falle Spiegel ohne Doppelbrechung. Doch ist es sehr langwierig und erfordert große experimentelle Erfahrung. Die Zerstäubungsmethode ist zunächst bedeutend bequemer. Sodann macht sie die beim elektrolytischen Verfahren unvermeidliche Platinschicht überflüssig, die bei meinen Messungen sehr störend gewesen wäre, da mir Sonnenlicht, das bei allen früheren Messungen benutzt wurde, wegen der Lage meines Arbeitszimmers nur selten zur Verfügung stand und ich mich deshalb von vornherein für eine andere, weniger intensive Lichtquelle entscheiden mußte. Außerdem ist das elektrolytische Verfahren bei Mangan und Chrom nicht anwendbar. Ich habe deshalb die Zerstäubungsmethode gewählt. Diese hat allerdings dem elektrolytischen Verfahren gegenüber auch manche Nachteile. Ein großer Nachteil ist vor allem der, daß die Entstehung des Spiegels noch fast gänzlich unaufgeklärt ist. Nach der einen Ansicht entsteht der Niederschlag rein physikalisch, entweder durch Verdampfung oder durch mechanische Fortführung der Metallteilchen von der Kathode, nach der anderen Ansicht durch endotherme Verbindungen des Kathodenmetalles mit dem Gas, die dann beim Auftreffen auf die Glaswand wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Die Zerstäubungsmethode erfordert deshalb, wenn man reine und optisch fehlerfreie Spiegel erhalten will, große Vorsichtsmaßregeln. Die chemische und physikalische Beschaffenheit der Spiegel ist nämlich in hohem Grade abhängig von dem Gas, von der Stellung der zur Aufnahme des Spiegels bestimmten Glasplatte, von der Form der Kathode, ferner von der Stromstärke und dem Gasdruck. Der Einfluß aller dieser Faktoren ist in verschiedenen Arbeiten untersucht worden. Ich verweise deshalb auf die einschlägige Literatur.

Diese Arbeiten widersprechen sich jedoch zum Teil und haben es sich fast sämtlich zum Ziel gesetzt, möglichst große und glänzende Metallflächen zu erhalten. Bei der vorliegenden Arbeit benötigte ich jedoch nur kleine, möglichst durchsichtige Spiegel. Ich habe deshalb, um die günstigsten Herstellungsbedingungen für derartige Spiegel auszuprobieren, mit zum Teil im Institut vorhandenen, zum Teil selbst angefertigten Röhren zahlreiche Vorversuche angestellt.

Bei diesen Versuchen habe ich lediglich Eisen verwendet, weil dieses von den drei ferromagnetischen Metallen am schwersten zerstäubt und am leichtesten in allen möglichen Formen zu erhalten ist. Ferner habe ich stets als Spiegelplatten sehr dünne Deckgläser von 0,08 mm Dicke benutzt, einerseits um die Drehung im Glas möglichst klein zu machen, andererseits um die Doppelbrechung zu vermeiden, welche infolge der häufig sehr großen Wärmeentwicklung beim Zerstäubungsprozeß in den dicken Gläsern meist auftritt. Den Glimmstrom lieferte ein großer Ruhmkorffscher Induktor mit Deprezunterbrecher.

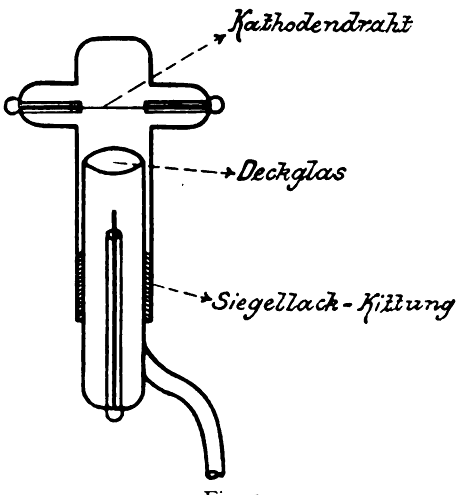


Fig. 1.

Die ersten Versuche wurden mit einer zylinderförmigen Vakuumröhre angestellt. Das Deckglas stand in einer Entfernungvon ca. 2 cm der Kathode, die anfangs drahtförmig war, senkrecht gegenüber. Die hiermit erzielten Spiegel waren jedoch unbrauchbar, da sie an der Stelle gerade gegenüber der Kathode meist geschmolzen und außerdem doppelbrechend waren. Bessere Spiegel erhielt ich, als die Kathode plattenförmig gemacht war. Sie waren ziemlich gleichmäßig dick und meist von Doppelbrechung frei. Doch war die Herstellung sehr langwierig, da die Zerstäubung infolge der durch die Plattenform bedingten Größe der Kathode sehr langsam vor sich ging. Auch dieser Übelstand ließ sich einigermaßen beseitigen, als die Kathode spiralförmig verwendet wurde.

Bei der zweiten Anordnung wurde eine **T**-förmige Röhre benutzt (Fig. 1). Der Kathodendraht war zwischen zwei dicke Kupferdrähte eingeklemmt und stand diesmal der Glasplatte parallel. Er wurde bei den Versuchen galvanisch geglüht, um die Zerstäubungsdauer ohne Vergrößerung der Stärke des Glimmstromes zu verkleinern. Doch habe ich in Übereinstimmung mit Granquist gefunden, daß eine Temperatursteigerung keinerlei Einfluß auf die Zerstäubungsgeschwindigkeit hat. Im übrigen lieferte auch diese Methode brauchbare Spiegel, doch litt sie ebenso wie die erste an dem einen großen Mangel, daß sie sehr wenig ökonomisch war. Denn das meiste Metall lagerte sich auf den Glaswänden seitlich von der Kathode ab, es ging also nutzlos verloren.

Schließlich habe ich noch Spiegel herzustellen versucht nach einem Verfahren, das meines Wissens noch nicht angewandt worden ist. Dabei benutzte ich die bekannte Tatsache, daß ein dünner Metalldraht, wenn durch ihn plötzlich ein sehr starker Strom hindurchgeschickt wird, in kleinste Teile auseinanderfliegt. Der Draht war bei den Versuchen eingeklemmt zwischen zwei dicke Kupferdrähte und befand sich in einer Röhre, die zur Verhinderung der Oxydation des Metalles sehr weit evakuiert war. Durch den Draht wurde dann ein sehr starker Strom von etwa 30—40 Ampère hindurchgeschickt. Das Metall flog explosionsartig auseinander und lagerte sich auf den benachbarten Glasteilen ab. Doch blieb der Niederschlag nicht am Glase haften und war meistens zu dick.

Auf Grund dieser bei den Vorversuchen gesammelten Erfahrungen entschied ich mich schließlich für eine Zerstäubungsröhre, die bei Dr. Geißler in Bonn angefertigt wurde und die vorstehende Form (Fig. 2) hatte. Der Entladungsraum A von ca. 20 cm Durchmesser endigte nach unten hin in eine 99 cm lange Röhre B. Dieser gegenüber befand sich eine kürzere Röhre C mit einem Schliff mit Quecksilberdichtung. Auf diesen Schliff paßte eine Glaskappe D, in die eine Glaskapillare E eingeschmolzen war. Die Kapillare führte in ihrem Innern einen dicken Aluminiumdraht, der etwa 2 cm aus ihrem unteren Ende herausragte. An dem Aluminiumdraht wurden die zu zerstäubenden Metalle befestigt. Dies geschah bei den Metallen, die mir in Form dünner Drähte zur Verfügung standen, einfach in der Weise, daß der Draht mit dem einen Ende um das Aluminium herumgewickelt wurde. Dann wurde über diese Wicklung eine Kapillare geschoben, und zwar so, daß sie die Wicklung und das freie Ende des Aluminiums gut bedeckte, der Draht

dagegen noch etwa 1,5 cm aus ihr herausragte. Waren die Metalle nicht in Drahtform zu bringen oder zu spröde, so wurde an dem freien Ende des Aluminiumdrahtes eine Aluminiumzange befestigt. In diese Zange wurden die Metallstücke eingeklemmt. Über das Ganze wurde dann wieder eine Glaskapillare so weit geschoben, daß nur die Metallstücke frei waren. In die Röhre *B* ragte eine zweite ca. 1,20 m lange Röhre *F* hinein, die an ihrem oberen Ende eine dicke plattenförmige Aluminiumelektrode trug. Etwas unterhalb

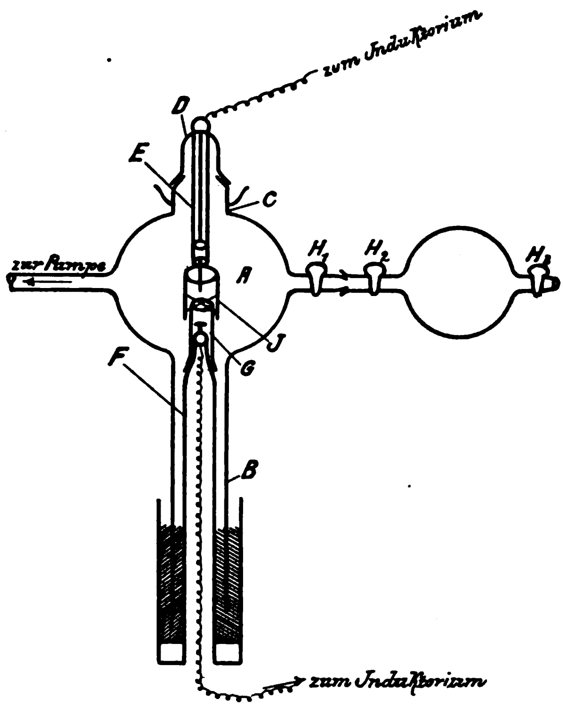


Fig. 2.

der Elektrode verengerte sich das Rohr konisch. Auf diese Verengerung paßte eine kleine Röhre *G*. Auf die letztere wurde das Gefäß *J* mit den Deckgläsern gestellt. Es hatte die Form eines etwa 5 cm weiten, 10 cm langen Zylinders. In die Wand desselben waren vier kleine Löcher eingeblasen. Durch diese Löcher wurde ein dünner Eisendraht so gezogen, daß er sich in der Rohrachse kreuzte. Mit dem Eisendraht ruhte das Gefäß auf der Röhre *G*. Vermittels eines sechsseitigen Rahmens aus ausgeglühtem verzinktem

Blech konnten 6 Stück, 16 × 22 mm große Deckgläser derart an der Gefäßwand aufgestellt werden, daß ihre Längskante der Zylinderachse parallel war. Zu beiden Seiten des Entladungsraumes A befanden sich noch zwei weitere Röhren. Die eine führte zur Luftpumpe, die andere endigte in einen Schliff, mit Hilfe dessen ein kleiner Glasballon K, der mit dem zu benutzenden Gase gefüllt war, an das Entladungsgefaß angesetzt werden konnte. H_1, H_2 und H_3 sind Hähne mit Fettdichtung. Das Innere der Zerstäubungsröhre war nach unten hin durch einen Quecksilberbarometerverschluß abgesperrt. Diese Art des Verschlusses wurde trotz der damit verbundenen Unhandlichkeit der Röhre gewählt, um die Stellung der Deckgläser zu der Kathode jederzeit variieren zu können. Die Stellung wurde fast immer so genommen, daß der Kathodendraht mit den Deckgläsern in gleicher Höhe und möglichst in der Gefäßachse stand. Bei der Symmetrie dieser Anordnung ist es wahrscheinlich, daß man einen hinreichend gleichmäßigen Niederschlag erhält. Denn macht man die nach den Untersuchungen von Mooser[8]) jedenfalls berechtigte Annahme, daß die Metallteilchen, wenn der Draht zylindrisch und an allen Stellen gleich dick ist, überall in gleicher Menge senkrecht zur Kathodenoberfläche fortgeschleudert werden, so würde man für die Dicke der Schicht in einem Flächenelement des Deckglases die Formel erhalten

$$d = \frac{k\,t \cdot \sin \varphi}{r^2},$$

wo k eine Konstante, t die Zeit, r die Länge der in dem Flächenelement auf dem Kathodendraht errichteten Normalen und φ der Winkel zwischen Normale und Flächenelement ist. Demnach müßte in unserem Falle, wo Kathodendraht und Glasplatte parallel sind, die Dicke der Schicht von der Mitte nach dem Rande zu etwas abnehmen. Tatsächlich war das auch bei allen Spiegeln der Fall, doch waren die Dickenunterschiede nur gering, da die Ränder der Deckgläser noch von dem Rahmen bedeckt wurden und nur Streifen von etwa 0,75 cm Breite der Bestäubung ausgesetzt waren. Die Differenzen der Entfernungen r_1 und r_2 und der Winkel φ_1 und φ_2 zwischen der Mitte und dem Rande waren also sehr klein. Die in diesem Falle auftretenden Dickendifferenzen sind jedoch weniger störend, da sich die Dicke nur sehr langsam änderte und sich leicht eine Stelle finden ließ, die über eine Fläche von ca. 12 qmm, wie sie bei den Drehungsmessungen nötig war, eine genügend gleich-

mäßige Dicke besaß. Viel bedeutender und unangenehmer waren die Dickenunterschiede, wenn der Draht oder das Metallstück nicht überall gleich dick waren. Denn an den Stellen des Glases, welche Einkerbungen der Kathode gegenüberlagen, war die Schichtdicke mitunter so groß, daß dadurch der ganze Spiegel unbrauchbar wurde.

Die Röhre wurde evakuiert mit einer vorzüglich arbeitenden Gaedeschen Quecksilberpumpe, mit der die Röhre in 15—20 Minuten trotz ihrer großen Dimensionen bis zum Röntgenvakuum leergepumpt werden konnte. Die Pumpe wurde betrieben mit einem kleinen Heißluftmotor. Sie war mit der Zerstäubungsröhre durch eine lange Kundtsche Glasfeder verbunden. Die Zerstäubung erfolgte in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff.

Der Wasserstoff wurde hergestellt aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure in einem Kippschen Apparat. Bevor er in den zur Aufnahme bestimmten Glasballon gelangte, mußte er zuerst eine Waschflasche mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, dann eine auf etwa 300^0 erhitzte Palladiumasbeströhre, darauf eine Flasche mit konzentrierter Schwefelsäure und zuletzt eine lange Röhre mit Phosphorpentoxyd passieren. Die Palladiumasbeströhre bewirkt die Vereinigung etwa vorhandener Spuren von Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasserdampf; letzterer wird dann von der Schwefelsäure und dem Phosphorpentoxyd beseitigt. Da, wie Schumann nachgewiesen hat, der Wasserstoff aus Gummischläuchen immer zahlreiche Verunreinigungen in sich aufnimmt, so wurden diese bei der Wasserstoffdarstellung gänzlich vermieden. Die Verbindung der einzelnen Gefäße wurde hergestellt durch Kundtsche Glasfedern und Siegellackkittungen.

Der Stickstoff wurde gewonnen aus konzentrierter Salmiaklösung mit Zusatz von etwas Kaliumbichromat und konzentrierter Kaliumnitritlösung in einem Gasentwicklungskolben mit eingeschliffenem Tropftrichter. Nach Lord Rayleigh erhält man so ein von Stickoxyden freies Gas. Es wurde ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und dann durch eine glühende Kupferspirale von dem etwa beigemengten Sauerstoff befreit. Auch bei dieser Anordnung wurden Gummischläuche überall durch Glasfedern und Siegellackkittungen ersetzt.

Das Zerstäubungsverfahren ging nun folgendermaßen vor sich: Zunächst wurde das Gefäß mit den Deckgläsern, die vorher sorgfältig gereinigt und getrocknet waren, auf die Anodenröhre ge-

setzt. Dann wurde die Stellung des Gefäßes so lange verändert, bis die Kathode möglichst genau in der Rohrachse stand. Darauf wurde H_2 geschlossen und die Röhre bis zum äußersten erreichbaren Vakuum leergepumpt. Dann wurde sie eine Zeitlang sich selbst überlassen, um sie auf Dichtigkeit zu prüfen. War die Prüfung günstig ausgefallen, so wurde der Hahn H_1 geschlossen und durch Öffnen des Hahnes H_2 das in dem Ballon befindliche Gas in den Raum $H_1 — H_2$ eingelassen. Hierauf wurde abermals möglichst weit evakuiert. Dieses Verfahren wurde 4—6 mal wiederholt, so lange, bis das Gas ein möglichst reines Spektrum zeigte. Letzteres wurde beobachtet mit einem kleinen Browningschen Taschenspektroskop. Zwischendurch wurde mehrmals einige Minuten der Strom hindurchgeschickt, um die von den Glaswänden und den Elektroden okkludierten Gase auszutreiben. Der Stromdurchgang erfolgte dabei stets in umgekehrtem Sinne wie beim Zerstäubungsprozeß, um ein vorzeitiges Zerstäuben zu verhindern. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln ist es mir nie gelungen, ein ganz reines Wasserstoffspektrum zu erhalten, fast immer zeigten sich neben den unvermeidlichen Quecksilberlinien noch schwache Linien von Kohlenoxyd und anderen Gasen. Es ist bekannt, wie ungemein empfindlich die spektrale Prüfung des Wasserstoffes ist, und daß es zu den schwierigsten Operationen gehört, ein vollkommen reines Wasserspektrum herzustellen. Bei meinen Versuchen wäre wegen der Größe der Röhre die Erzielung eines ganz reinen Spektrums überhaupt ausgeschlossen gewesen. Der Stickstoff zeigte allerdings fast immer ein reines Spektrum, doch ist bekanntlich die Prüfung mit dem Spektroskop nicht sehr empfindlich.

In Wasserstoff habe ich Spiegel von sämtlichen in der Einleitung erwähnten Metallen, in Stickstoff außerdem noch Spiegel von Eisen und Nickel hergestellt. Große Schwierigkeiten bot die Herstellung der Mangan- und Chromspiegel, die meines Wissens noch nie versucht worden ist. Denn einmal ist es wegen der Härte und Sprödigkeit der Metalle außerordentlich schwer, sie in eine passende Form zu bringen. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir schließlich gelungen, durch Schleifen an einer kleinen Karborundumscheibe zwei Mangan- und Chromstücke von etwa 8 mm Länge und 1 mm Dicke zu erhalten. Sodann sind, wie sich bei den Versuchen zeigte, beide Metalle außerordentlich schwer zerstäubbar. Um einen genügend dicken Niederschlag zu bekommen, mußte ich etwa 10—12 Stunden die stärksten Entladungen anwen-

den, während ein gleich großes Stück Nickel unter denselben Verhältnissen bei etwa $^3/_4$ Stunden Stromdurchgang einen gleich dicken Spiegel lieferte.

Die Mangan- und Chromspiegel zeigten, von der Glasseite aus im reflektierten Lichte betrachtet, wundervolle farbige Interferenzringe, wie sie sonst nur bei den in Stickstoff hergestellten Eisenspiegeln zu beobachten waren, jedoch bei diesen viel weniger ausgeprägt. Die Ringe lagerten sich konzentrisch um die Stellen größter Dichtigkeit und hatten voneinander einen Abstand von 1—3 mm. Fast alle Mangan- und Chromspiegel waren sehr ungleichmäßig dick geworden. Denn die Metallstücke ragten beim Zerstäubungsprozeß nur etwa 4 mm aus der Kapillare heraus und waren nicht überall gleich dick, da sie wegen ihrer Zerbrechlichkeit mit der Hand geschliffen werden mußten. Ob nun die Interferenzringe nur Newtonsche waren, d. h. herrührten von der wechselnden Dicke, oder durch Verbindungen hervorgebracht waren, entsprechend den Nobilischen Ringen, läßt sich schwer entscheiden. Wegen des geringen Abstandes der Ringe scheint das letztere wahrscheinlicher.

Von der Metallseite aus im reflektierten Licht betrachtet, zeigten sämtliche Spiegel einen hohen Metallglanz, der bei langem Liegen an der Luft etwas nachließ. Interferenzringe waren von dieser Seite aus nur bei den ganz dünnen Mangan- und Chromspiegeln zu bemerken, bei den dickeren Spiegeln und den Spiegeln der anderen Metalle zeigten sich nur am äußersten Rande mitunter schwache Färbungen. Im übrigen ist das Aussehen der einzelnen Spiegel sehr verschieden und in den Details schwer zu beschreiben, weshalb ich nicht näher darauf eingehe. Die Angaben über das Aussehen reiner Spiegel weichen dementsprechend auch sehr voneinander ab. Nach Kundt z. B. ist die Farbe des Eisens im durchgehenden Lichte braun, nach Dessau[9]) grau. Es ist deshalb nicht möglich, aus dem Aussehen eines Spiegels auf dessen Reinheit zu schließen. Ich habe z. B. Eisenspiegel erhalten, die im durchgehenden Lichte braun und grau, im reflektierten von der Glasseite aus blau aussahen und sich bei der späteren Untersuchung als „rein" erwiesen. Andere Spiegel dagegen, die von beiden Seiten aus im reflektierten Licht vollkommen metallblank aussahen, erwiesen sich später als unrein. Ihre Farbe im durchgehenden Licht war dieselbe wie bei den reinen Spiegeln. Nur die in Stickstoff hergestellten Eisenspiegel zeigten sehr charakteristische Färbungen (siehe später).

Von den in Wasserstoff hergestellten Schichten konnte ich

nur bei etwa 50% der Eisen- und Kobaltspiegel magnetische Drehung konstatieren. Von diesen läßt sich also mit Bestimmtheit sagen, daß sie aus reinem Metall bestanden. Denn eine teilweise Verunreinigung durch Verbindungen, wie sie sich dadurch hätte bemerkbar machen müssen, daß einzelne Spiegel weniger starke magnetische Drehung als andere gleich dicke Spiegel zeigten, habe ich nicht beobachten können. Die andere Hälfte der Eisen- und Kobaltspiegel drehte nicht; bei ihrer Herstellung war also trotz der auf Seite 215 erwähnten Vorsichtsmaßregeln das Kathodenmetall Verbindungen eingegangen. Vermutlich werden die von den Elektroden und Glaswänden okkludierten Gase die Ursache gewesen sein. Denn fast jedesmal, wenn die Röhre längere Zeit außer Gebrauch gewesen war und die Elektroden nicht sorgfältig gereinigt waren, erhielt ich unreine Spiegel. Auch bei den Spiegeln der übrigen Metalle habe ich keine Drehung beobachten können. Bei Mangan und Chrom wird das seinen Grund darin haben, daß sie im Verhältnis zu den frei ferromagnetischen Metallen eine geringe magnetische Suszeptibilität besitzen, daß daher die zur Durchsichtigkeit erforderliche geringe Schichtdicke zu einer nachweisbaren Drehung nicht genügt. Außerdem wird ein Teil der Spiegel aus Verbindungen bestanden haben. Sehr merkwürdig ist es, daß auch bei Nickel keine Drehung zu beobachten war. Dies könnte herrühren:

1. von der Beschaffenheit des verwendeten Metalles;
2. von einer Verbindung des Nickels mit den Verunreinigungen der Gase, insbesondere mit dem Quecksilberdampf, oder mit den Gasen selbst;
3. von der Umwandlung des Metalles beim Zerstäubungsprozeß in eine unmagnetische Modifikation.

Der bei den ersten Zerstäubungsversuchen verwendete Nickeldraht war wahrscheinlich nicht ganz rein, obwohl er stark magnetisch war. Ich habe deshalb später dünne Kupferdrähte auf galvanischem Wege vernickelt, und zwar in einem Bade von chemisch reinem Nickel-Ammoniumsulfat, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß der Nickelüberzug das Kupfer in vollkommen kohärenter Schicht bedeckte. Diese Drähte habe ich dann zerstäubt. Aber auch die hiermit erhaltenen Spiegel zeigten keine Drehung.

Eine Verunreinigung der Spiegel durch etwaige Beimengungen der Gase kann ebenfalls nicht stattgefunden haben, wenigstens nicht

in allen Fällen. Als Beweis dafür kann ich nur anführen die große Anzahl der in Wasserstoff hergestellten Spiegel (über 40), sowie die Tatsache, daß die Zerstäubung unter denselben Umständen erfolgte wie bei Eisen und Kobalt, von denen doch eine große Anzahl reiner Spiegel erhalten wurde.

Ebensowenig ist eine Legierung des Nickels mit dem Quecksilberdampf anzunehmen. Diese Annahme ist ja von vornherein schon sehr unwahrscheinlich, da das Kobalt trotz seiner großen chemischen Verwandtschaft mit Nickel von dem Quecksilberdampf nicht verändert wurde. Um aber ganz sicher zu sein, habe ich etwaige Spuren von Quecksilber in den Spiegeln durch starkes Erwärmen der Spiegel in einer hochevakuierten Röhre und in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome zu vertreiben gesucht. Alle diese Bemühungen waren jedoch vergebens. Die erwartete Drehung blieb nach wie vor aus. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens müßte man also annehmen, daß beim Zerstäubungsprozeß das Nickel entweder sich mit dem Wasserstoff verbindet oder in einen unmagnetischen Zustand übergeführt wird. Beide Annahmen sind möglich. Denn nach der von Kohlschütter und Müller[10]) auf Grund zahlreicher Versuche aufgestellten Theorie entsteht die Zerstäubung durch Bildung endothermer Verbindungen des Kathodenmetalls mit den Gasen; diese Verbindungen entstehen selbst dann, wenn zwischen Metall und Gas sonst keinerlei chemische Affinität besteht. Meistens zerfallen diese Verbindungen, wenn das Gas sonst indifferent ist, nach der Theorie bei ihrem Auftreffen auf die Glaswand in ihre Bestandteile. Als eine Ausnahme gegen diese Regel ist eine Eisenstickstoffverbindung sicher nachgewiesen worden (siehe später). Man müßte also auch bei der Zerstäubung des Nickels in Wasserstoff annehmen, daß ein derartiger Zerfall nicht oder wenigstens nur teilweise eintritt. Doch besitzt diese Hypothese nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich. Denn wenn sie zuträfe, müßte doch auch bei Kobalt, das in seinem chemischen Verhalten dem Nickel so nahe steht, ein Zerfall seiner Verbindungen ausgeblieben sein. Viel plausibler erscheint mir deshalb die Annahme, daß das Nickel beim Zerstäubungsprozeß in eine unmagnetische Modifikation übergehen kann. Ob das immer der Fall sein wird, mag dahingestellt bleiben. Zweifellos werden Temperatur, Stromstärke und Druck eine wichtige Rolle dabei spielen. Ich habe deshalb die einzelnen Spiegel bei wechselndem Druck und verschiedener Stromstärke hergestellt.

Trotzdem wird es vielleicht doch noch gelingen, bei passender Wahl der drei Faktoren drehende Spiegel herzustellen. Es wäre jedenfalls wünschenswert, wenn Versuche in dieser Richtung von anderer Seite noch einmal aufgenommen würden. Der Annahme einer unmagnetischen Modifikation des Nickels steht allerdings die Tatsache entgegen, daß das Nickel bisher noch nicht in einem solchen Zustande bekannt ist. Doch ist nach meinen Versuchen eine andere Erklärung für das Fehlen der Drehung kaum möglich. Auch scheinen die Versuchsergebnisse von Hirsch (siehe Kapitel I) darauf hinzuweisen. Meine Resultate sind eine Bestätigung der Versuche von Hall (siehe Kapitel I), der ebenfalls keine Drehung in Nickelspiegeln, die nach dem Zerstäubungsverfahren hergestellt waren, nachweisen konnte.[11])

Auch die in Stickstoff hergestellten Eisen- und Nickelspiegel zeigten keine Drehung im Magnetfelde. Bei Eisen hat das seinen Grund darin, daß es sich beim Zerstäubungsprozeß mit dem Stickstoff verbindet. Darauf weist auch das ganz verschiedenartige Aussehen der in Wasserstoff und Stickstoff hergestellten Eisenspiegel hin. Während nämlich bei jenen im reflektierten Licht nur an den Rändern mitunter schwache Färbungen zu bemerken waren, zeigten diese sämtlich farbige Interferenzringe. Im durchgehenden Lichte sahen die Wasserstoffspiegel stets braun oder grau aus, die Stickstoffspiegel zeigten dagegen stark rötliche Färbung. Schon Kohlschütter und Müller sprechen die Vermutung aus, daß es sich um eine Eisenstickstoffverbindung handele, und schließen dies aus dem Aussehen der Spiegel und der Druckabnahme beim Zerstäubungsprozeß. Durch das Fehlen der magnetischen Drehung bei diesen Spiegeln scheint mir eine solche Verbindung mit Sicherheit nachgewiesen zu sein. Man könnte die Abwesenheit der Drehung vielleicht dadurch erklären, daß beim Zerstäuben in Stickstoff das Eisen, ähnlich wie bei der einen Hälfte der in Wasserstoff hergestellten Spiegel, sich mit den Verunreinigungen des Gases verbunden habe. Doch ist diese Erklärung sehr wahrscheinlich nicht zutreffend. Denn ich habe eine so große Anzahl von Eisenspiegeln (über 40) in Stickstoff hergestellt, daß es ein seltsamer Zufall sein müßte, wenn jedesmal das Gas unrein gewesen sein sollte. Daß die Nickelspiegel nicht drehten, liegt an den auf Seite 218 angeführten Gründen.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Lüppo-Cramer. Kolloidchemie und Photographie. 154 S. Th. Steinkopff, Dresden 1908. M. 5,80.

Es bedarf keiner langen Auseinandersetzung, wie ungemein wichtig die Lehre von den kolloiden Systemen für die Erforschung der Prozesse bei der Herstellung und Behandlung photographischer Schichten ist. Wenn auch früher schon wiederholt mit Nachdruck auf die Bedeutung der Kolloidlehre für die Photographie hingewiesen wurde und die Arbeiten von Quincke, Lobry de Bruyn u. a. wesentliche Aufklärungen bzw. Anregungen gebracht haben, ist doch erst in allerjüngster Zeit eine systematische Bearbeitung der photographischen Probleme vom Standpunkt der Kolloidchemie aus in Angriff genommen worden. Besondere Verdienste in dieser Richtung hat sich der Verf. der vorliegenden Monographie erworben, der in dem empfehlenswerten Buch das bisher Erreichte klar und anregend darstellt; nach einer allgemeinen Einführung in die Lehre von den Kolloiden, bei der vornehmlich die Untersuchungen von Graham, van Bemmelen und Bütschli erörtert werden, folgt die Besprechung der speziellen Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Fragen; die kolloiden Formen des Silbers und der Silberhaloide, die „Photohaloide", das latente Bild, die Adsorptionserscheinungen an den Silberhaloiden, am Silber und am Bindemittel werden eingehend diskutiert. Das geschilderte Material wird jedem Photochemiker reiche Anregung bringen. Karl Schaum.

Carey Lea. Kolloides Silber und die Photohaloide. 147 S. In deutscher Übersetzung mit Anmerkungen neu herausgegeben von Dr. Lüppo-Cramer. Mit einem Bildnis Carey Leas. Th. Steinkopff, Dresden 1908. M. 4,—.

Zu dem oben angezeigten Buch stellt die vorliegende Schrift eine sehr willkommene Ergänzung dar; denn Carey Leas Versuche über die „Photohaloide" spielen in der Entwicklungsgeschichte und in dem gegenwärtigen Lehrgebäude der wissenschaftlichen Photographie eine höchst bedeutsame Rolle; die für die Theorie des latenten Bildes usw. hochwichtige Frage, ob jene Körper wirkliche Subhaloide oder kolloide Lösungen von Silber in normalem Haloid bzw. Absorptionsverbindungen zwischen diesen beiden Komponenten darstellen, gehört zu den am meisten umstrittenen; eine gemeinsame Ausgabe der einschlägigen Arbeiten Carey Leas ist daher freudig zu begrüßen, zumal einzelne von ihnen nur sehr schwer zugänglich waren. Lüppo-Cramer hat die Übersetzung bzw. Redaktion der betreffenden Veröffentlichungen, gestützt auf reiche eigene Erfahrung, bestens besorgt und in Fußnoten die Ergebnisse der neueren Forschung gründlich berücksichtigt.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 7.

Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen.

Von
Heinrich Behrens.

Mit 6 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 6.)

Zum Schluß dieses Kapitels sei noch eine Eigenschaft der Spiegel besprochen: die Doppelbrechung. Wurden nämlich die Spiegel zwischen die gekreuzten Nikols eines Lippich-Landoltschen Polarisationsapparates gebracht, so wurde häufig die Nullstellung des Analysators verschoben. Daß dies tatsächlich auf Doppelbrechung und nicht etwa auf natürliche Drehung zurückzuführen ist, zeigt die folgende Beobachtung: Bei einer bestimmten Stellung des Deckglases hörte die Drehung ganz auf. Wurde dann das Deckglas um den Lichtstrahl als Achse gedreht, so war der Nullpunkt wieder verschoben, und zwar nach rechts oder links, je nach der Richtung, in der man den Spiegel aus der Nullage herausdrehte. Letztere würde also der Stellung entsprechen, in der die beiden Schwingungsebenen im Spiegel der Winkelhalbierenden der drei polarisierenden Nikols und der Schwingungsrichtung im Analysator parallel standen. Dies trat immer dann ein, wenn die Längskante der Deckgläser parallel der Winkelhalbierenden oder senkrecht dazu stand. Da bei der Herstellung der Spiegel auch der Kathodendraht der Längskante parallel war, so würden also die Versuchsergebnisse von Kämpf in dieser Beobachtung ihre Bestätigung finden. Kämpf[12]) fand nämlich, daß bei der erwähnten Stellung des Deckglases beim Zerstäubungsprozeß die Schwingungsebenen der Doppelbrechung parallel und senkrecht zum Draht lagen. Übrigens ist nach meinen Erfahrungen die Prüfung mit dem Lippich-Landoltschen Polarisationsapparat eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis sehr schwacher Doppelbrechung, wie sie die nach dem Zerstäubungsverfahren hergestellten Spiegel zeigen. Denn ich

konnte häufig noch Verschiebungen des Nullpunktes bis zu $0,5^0$ konstatieren. Da bei der meist gewählten Schichtdicke noch Drehungen bis zu $0,03^0$ mit Sicherheit konstatiert werden konnten, so genügte also die Prüfung vollständig, um sicher zu sein, daß die Schichten hinreichend von Doppelbrechung frei waren. Ich habe bei allen Drehungsmessungen nur solche Spiegel verwendet, die in keiner Stellung eine Verschiebung des Nullpunktes des Analysators hervorbrachten. Der Weg, den ich zur Erzielung solcher Spiegel einzuschlagen hatte, war durch die Untersuchungen von Kämpf vorgezeichnet. Danach entsteht die Doppelbrechung höchstwahrscheinlich dadurch, daß die von der Kathode weggeschleuderten und dann auf die Glaswand auftreffenden Metallteilchen deformiert werden und dadurch eine elastische Spannung in dem Spiegel hervorrufen. Diese Deformation ist nach Kämpfs Theorie um so größer, je schiefer die Teilchen auf die Glaswand auftreffen, und wächst bei gleichem Aufschlagswinkel mit der Geschwindigkeit der Teilchen. Letztere nimmt zu bei Erhöhung des Vakuums und der Stromstärke, wie Granquist[13]) dadurch nachgewiesen hat, daß bei hohem Vakuum und großer Stromstärke keine Änderung der Bewegungsrichtung der fortgeschleuderten Teilchen durch ein Magnetfeld hervorgebracht wurde, wohl aber bei kleinerer Stromstärke und niedrigerem Vakuum. Danach wird also die Doppelbrechung am geringsten sein bei senkrechtem Auftreffen der Teilchen auf die Deckgläser und bei höheren Drucken und kleiner Stromstärke. Die erste Bedingung war bei meinen Versuchen durch die Anordnung der Deckgläser zur Genüge erfüllt, wie bereits gezeigt wurde. Die beiden anderen Bedingungen ließen sich jedoch gleichzeitig nicht herstellen, ohne daß dadurch die Gefahr einer Verunreinigung der Spiegel durch Verbindungen vergrößert wurde. Diese Gefahr wird offenbar um so größer sein, je höher der Druck und je länger die Zerstäubungsdauer. Ich habe darum sämtliche Versuche bei sehr niedrigem Druck, der etwas unterhalb des Röntgen-Vakuums lag, ausgeführt, die Zerstäubungsdauer ohne Vergrößerung der Stromstärke aber dadurch möglichst verringert, daß ich die Größe der Kathode möglichst klein machte. Eisen wurde von vornherein nur in Form sehr dünner Drähte verwendet. Ich habe daher auch trotz der großen Anzahl der hergestellten Eisenspiegel nur in fünf, die gleichzeitig hergestellt waren, eine Doppelbrechung konstatieren können. Die anderen Metalle standen mir nicht in so günstiger Form zur Verfügung. Von Kobalt besaß ich ein ca. 1 mm dickes

Stück Blech, von Nickel einen gleich dicken Draht, von den anderen Metallen nur unförmliche Stücke. Bei den anfangs in Anwendung gebrachten dicken Nickeldrähten und Kobaltblechstreifen habe ich daher auch fast jedesmal einen doppeltbrechenden Spiegel erhalten, weil ich, um die Zerstäubung nicht allzulange dauern zu lassen, eine verhältnismäßig große Stromstärke anwenden mußte. Später habe ich aber auch von diesen Metallen Spiegel erhalten, die vollständig frei von Doppelbrechung waren, und zwar dadurch, daß ich die Dicke der Streifen und Drähte durch Feilen resp. Ziehen auf etwa 0,1 mm verkleinert habe. Dann konnte ich schon bei geringer Stromstärke in hinreichend kurzer Zeit einen genügend dicken Spiegel erhalten. Von den anderen Metallen habe ich keine Spiegel ohne Doppelbrechung erzielen können, einmal wegen der verhältnismäßig großen Dicke und der unregelmäßigen Gestalt der Kathode, sodann wegen ihrer außerordentlich schweren Zerstäubbarkeit. Falls ich überhaupt einen Niederschlag erzielen wollte, mußte ich die stärksten Entladungen anwenden.

III. **Versuchsanordnung.**

A. bei den Drehungsmessungen.

Die Versuchsanordnung bei den Drehungsmessungen ist in der folgenden Figur dargestellt.

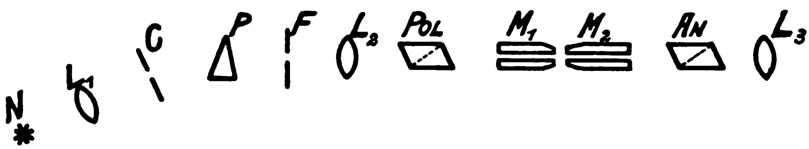


Fig. 3.

N ist die Lichtquelle. Vor derselben befand sich eine Sammellinse L_1. Darauf folgte der Spektralapparat. *C* ist der Kollimatorspalt, *P* das Prisma und *F* ein Vierordtscher Okularspalt, mit dem schmale Bezirke aus dem Spektrum der Lichtquelle ausgeschnitten werden konnten. L_2, *Pol*, *An*, und L_3 sind Teile des Polarisationsapparates, M_1 und M_2 die beiden Magnetschenkel. Der Abstand F-L_2 war so bemessen, daß er etwas größer war als die Brennweite der Linse L_2, so daß das die Magnetschenkel passierende Licht ein wenig konvergent war.

Als Lichtquelle diente bei den meisten Messungen eine Nernstlampe, die zur Abhaltung fremden Lichtes in einen Asbestkasten eingeschlossen war. Bei den ersten Messungen an Eisen habe ich außerdem auch eine Quarzquecksilberbogenlampe von Heraeus benutzt, die mit Gleichstrom von 220 Volt Spannung betrieben wurde. Die Röhre lieferte ein außerordentlich intensives Licht und leistete mir vor allem bei den Messungen im Violetten vorzügliche Dienste. Leider stand sie mir bei den späteren Messungen nicht mehr zur Verfügung.

Der benutzte Krüßsche Universalspektralapparat hatte ein Prisma mit sehr starker Dispersion. Die Dispersionskurve wurde bestimmt mit Hilfe der Quecksilber- und Lithium-Linien. Sie gestattete, die Wellenlängen bis auf 1 $\mu\mu$ genau zu bestimmen. Die Dispersion zeigte sich bei allen Messungen nur sehr wenig verändert, so daß später eine Kontrolle derselben mit der Na- und Li-Flamme genügte. Bei dem Krüßschen Spektralapparat muß man, wie bei den meisten derartigen Instrumenten, das Fernrohr drehen, wenn man verschiedene Lichtfarben mit dem Okularspalt ausschneiden will. Ich hätte also bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge des Lichtes bei jeder Veränderung der Lichtfarbe sämtliche Teile der Anordnung von N bis F neu justieren müssen. Um das zu vermeiden, habe ich den ganzen Spektralapparat auf eine Messingplatte gestellt, die auf einem Kugellager sehr leicht um eine vertikale Achse drehbar war, und das Fernrohr mit dem Okularspalt zwischen zwei Holzbacken fest eingeklemmt. Wenn ich nun an der Schraube drehte, mit der sonst bei feststehendem Apparat das Fernrohr gedreht wurde, so drehte sich jetzt der ganze Apparat mit Ausnahme des Fernrohres auf dem Kugellager. Ich hatte also nach jeder Veränderung der Wellenlänge nur die Lichtquelle und die Linse L_1 neu zu justieren, was stets leicht und bequem auszuführen war.

Der Magnet war ein Du Boisscher Halbringelektromagnet (kleines Modell von Hartmann und Braun), der mit durchbohrten Kegelstutzpolen von 4 mm Öffnung versehen war. Den Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie. Das Schließen und Öffnen desselben geschah durch einen Widerstand und die Änderung der Stromrichtung durch eine Wippe. Um ein Umlegen derselben bei geschlossenem Stromkreis und so eine Beschädigung des Magneten durch den entstehenden Induktionsstrom zu verhindern, war an der Schleifkurbel des Widerstandes ein längerer Arm angebracht, der

sich, wenn der Widerstand eingeschaltet, also der Stromkreis geschlossen wurde, über die Wippe legte und diese verdeckte. Die Stromstärke wurde gemessen mit einem im Nebenfluß eingeschalteten Milliampèremeter und betrug bei den meisten Messungen ca. 5 Ampère. Bei dieser Stromstärke war der Magnet schon nahezu gesättigt. Die Feldstärke war dann bei einem Polabstand von ca. 6 mm und durchbohrten Polen 10000 cgs. Sie wurde gemessen durch Bestimmung der Drehung für die D-Linien in einer 2,7 mm dicken Glasplatte, die mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff kalibriert war. 1^0 doppelter Drehung in der Platte entsprach einer Feldstärke von 5600 cgs. Die Drehung in der Glasplatte konnte bis auf $0{,}01^0$ genau bestimmt werden, mithin die Feldstärke, abgesehen von anderen Fehlerquellen, bis auf ca. 60 cgs. Durch Verkleinerung des Polabstandes auf 3,8 mm und Vergrößerung der Stromstärke auf 7,5 Ampère konnten noch Felder bis zu 13000 cgs erzeugt werden. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke befand sich in dem Stromkreis noch ein größerer Regulierwiderstand, mit dem die Stromstärke passend variiert werden konnte.

Die Drehung wurde gemessen mit einem Lippich-Landoltschen Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld. Derselbe stammte aus der Firma Schmidt & Haensch. Der Analysatorkreis war in viertel Grade eingeteilt. Mit Hilfe zweier 25teiliger Nonien, die durch eine kleine Glühlampe beleuchtet und mit einer Lupe beobachtet wurden, konnten die Drehungen bis auf $0{,}01^0$ mit Sicherheit abgelesen werden. Die feinere Einstellung des Analysators geschah mit einer Mikrometerschraube.

Die zu untersuchenden Metallspiegel wurden bei den Dispersionsmessungen in ein Korkstück geklemmt und mit Hilfe eines am Fuße des Magneten angebrachten Statives so zwischen die Pole gebracht, daß ihre Ebene senkrecht stand zur Verbindungslinie der Pole (letzteres geschah nach Augenmaß). Dabei wurde dafür gesorgt, daß der Spiegel während der Messungen seine Stellung nicht änderte. Eine Kontrolle der Feldstärke während der Messungen erwies sich als überflüssig, da der Akkumulatorenstrom sehr konstant war. Es genügte, die Feldstärke vor und nach jeder Versuchsreihe zu bestimmen; denn es ergab sich zwischen beiden Bestimmungen höchstens eine Differenz von 150 cgs. Daß diese auf die Genauigkeit der Dispersionsmessungen keinen Einfluß haben kann, werden die Versuchsergebnisse zeigen. Vor Beginn der Messungen wurde

jedesmal der Strom solange durch den Magneten geschickt, bis Temperatur und Stromstärke konstant geworden waren.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke wurden die Spiegel gehalten von einem sternförmigen Rahmen. Derselbe bestand aus einem Rade mit ausgeschnittenen Sektoren, in welche der Spiegel und die Meßplatte mit Federn eingeklemmt wurden. Durch Drehen des Rades konnten rasch und bequem bald der Spiegel, bald die Platte zwischen die Pole gebracht werden. Befand sich der Spiegel im Gesichtsfeld, so stieß die eine Zacke des Rades gegen eine feststehende Stange, so daß ich die Garantie hatte, daß jedesmal dieselbe Stelle des Spiegels untersucht wurde.

B. Bei der Dickenbestimmung.

Die Dicke der Spiegel wurde durch Absorptionsmessung ermittelt. Obwohl in letzter Zeit verschiedene andere und wahrscheinlich genauere Methoden zur Dickenbestimmung ausgearbeitet worden sind, habe ich doch dieses Verfahren eingeschlagen, um meine Messungen möglichst in derselben Weise wie Lobach auszuführen. Es wird sich nämlich später zeigen, daß die nach der Zerstäubungsmethode erhaltenen Spiegel in manchen Beziehungen ein anderes Verhalten zeigen wie die nach dem elektrolytischen Verfahren hergestellten. Darum habe ich auch für die Absorptionskoeffizienten von Eisen und Kobalt die Zahlen von Rathenau gewählt, obwohl dieselben in letzter Zeit besser bestimmt worden sind.

Bei den Messungen wurde der Objektivspalt des Krüßschen Apparates durch einen Vierordtschen symmetrischen Doppelspalt ersetzt, hinter dem Okularspalt die Okularlinse eingesetzt. Als Lichtquelle diente wieder eine Nernstlampe, von der eine Linse ein scharfes Bild, das die Form einer geraden Linie hatte, auf den Doppelspalt entwarf. Der optische Schwerpunkt des bei den Messungen verwendeten, mit dem Okularspalt aus dem Spektrum ausgeschnittenen schmalen Streifens lag bei 640 $\mu\mu$. Durch den Doppelspalt war der Streifen in zwei sich berührende Hälften geteilt, deren Beleuchtungsintensität bekanntlich von der Breite der Spalte abhängt und derselben bei kleinem Intensitätsunterschied proportional ist. Ist das Verhältnis der Helligkeiten in den beiden Hälften größer als 2, so trifft die letztere Beziehung nicht mehr zu. Darum wurden die Messungen fast immer nur mit Spiegeln vor-

genommen, deren Absorptionsverhältnis kleiner oder gleich 2 war. Um den Lichtverlust durch Reflexion zu eliminieren, wurden beide Hälften des Doppelspaltes mit verschieden dicken Spiegeln bedeckt und das Intensitätsverhältnis des von ihnen durchgelassenen Lichtes bestimmt. Ist dieses ermittelt, so berechnet sich daraus die Dickendifferenz nach der Formel

$$d_1 - d_2 = \frac{\log \text{nat} \frac{J_1}{J_2}}{K},$$

wo K der Absorptionskoeffizient ist. Da nach den Untersuchungen von Hagen und Rubens[14]) das Reflexionsvermögen bei ganz dünnen Spiegeln mit zunehmender Dicke sehr rasch wächst und erst bei dickeren Spiegeln nahezu konstant wird, so wurden jene bei den Absorptionsmessungen vermieden und nur solche von mittlerer Dicke angewendet. Ganz dicke Spiegel durfte ich nicht nehmen, da die dadurch vergrößerte Genauigkeit in der Dickenbestimmung auf Kosten der Drehungsmessung erfolgt wäre. Außerdem hat die durch das verschiedene Reflexionsvermögen hervorgerufene kleine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Absorptionsverhältnisses nur wenig Einfluß auf die Genauigkeit der Dickenberechnung und damit der absoluten Drehung (siehe näheres bei Lobach).

IV. **Versuchsergebnisse.**

A. Maximaldrehung pro Längeneinheit.

Nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode wurde für vier Paare von Eisen- und Kobaltspiegel die Dickendifferenz bestimmt. Die Meßresultate sind in den folgenden Tabellen enthalten:

1. Eisen ($\lambda = 557\ \mu\mu$).

Nr.	$\frac{J_1}{J_2}$	$(d_1 - d_2) \times 10^{-8}$ cm	$\varphi_1{}^0 - \varphi_2{}^0$	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$	$\varphi_\lambda{}^0$
1	1,90	185	0,67	181	10,1
2	1,92	188	0,86	229	12,8
3	2,00	200	0,91	227	12,7
4	3,29	344	1,30	189	10,5
				Mittelwerte 206	11,5

2. Kobalt ($\lambda = 557\ \mu\mu$).

Nr.	$\frac{J_1}{J_2}$	$(d_1 - d_2) \times 10^{-8}$ cm	$\varphi_1^0 - \varphi_2^0$	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ_λ^0
1	1,57	125	0,53	212	11,8
2	1,76	158	0,61	191	10,7
3	2,06	200	0,73	182	10,2
4	2,38	241	0,98	203	11,4
			Mittelwerte	197	11,0

In den Tabellen bedeutet $\frac{J_1}{J_2}$ das Absorptionsverhältnis der Spiegelpaare, $d_1 - d_2$ ihre Dickendifferenz, $\varphi_1 - \varphi_2$ die Differenz der beobachteten doppelten Drehungen, φ_0 die einfache Maximaldrehung pro Längeneinheit, $\varphi\lambda$ die Maximaldrehung für die Wellenlänge des benutzten Lichtes ($\lambda = 557\,\mu\mu$).

Bei den ersten drei Paaren wurde die Dickendifferenz direkt gemessen, indem beide Hälften des Doppelspaltes mit ihnen bedeckt wurden, beim vierten Paar wurde eine Rauchglasplatte eingeschaltet. — Es wurden stets 10—15 Einstellungen gemacht. Dieselben wichen manchmal bis zu 30% vom Mittelwert ab. Infolgedessen zeigen auch die in der fünften und sechsten Vertikalreihe enthaltenen Werte für die Maximaldrehung Abweichungen bis über 10% vom Mittelwert.

Die magnetische Drehung der Spiegel wurde gemessen in einem Felde von 12000 cgs, in welchem, wie sich später zeigen wird, das Maximum längst erreicht ist. Bei den Messungen wurde hellgrünes Licht verwendet, weil dieses bei der Nernstlampe besonders intensiv ist und ungefähr in der Mitte des sichtbaren Spektrums liegt. Aus den erhaltenen Differenzen der Drehungswinkel und der zugehörigen Dickendifferenz sind die absoluten Drehungen nach der Formel

$$\varphi_0 = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2(d_1 - d_2)}$$

und die Drehung für die Lichtwellenlänge nach der Formel

$$\varphi\lambda = \varphi_0 \times \lambda$$

berechnet. Der Mittelwert der Maximaldrehung pro Längeneinheit beträgt also bei Eisen 206000°, bei Kobalt 197000°. Die von Lobach gefundenen Werte sind für dieselbe Lichtwellenlänge 180000° resp. 16000°. Die Abweichung beträgt bei Eisen ca. 10% meines Wertes, bei Kobalt ca. 20%, sie liegt aber noch innerhalb der Fehlergrenze. Denn diese ist bei Lobach ebenso

groß wie bei mir. Außerdem kommt noch hinzu, daß ich die Lobachschen Werte aus den von ihm gezeichneten Kurven für die Dispersion entnommen habe. Diese verlaufen jedoch etwas anders, wie sich später zeigen wird. Würde man die Lobachschen Kurven nach den meinigen korrigieren, so würde sich bei beiden Metallen ein etwas größerer Wert für die Maximaldrehung ergeben. Es ist deshalb wohl der Schluß berechtigt, daß die Maximaldrehung in den durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Eisen- und Kobaltspiegeln dieselbe ist wie bei den elektrolytisch hergestellten.

B. Dispersion der Drehung.

a) Bei konstanter Feldstärke.

Mit Hilfe der auf Seite 223 beschriebenen Versuchsanordnung wurden fünf Eisen- und Kobaltspiegel auf die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge des Lichtes untersucht. Die Resultate sind enthalten in den folgenden Tabellen und zum Teil in den Kurven der Fig. 4 graphisch dargestellt.

1. Eisen.

Spiegel Nr. 1 ($d = 143 \times 10^{-8}$ cm)

λ	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^8$
466	0,44	154
491	0,50	175
519	0,54	189
546	0,57	203
578	0,61	213
615	0,66	231
640	0,66	231

Spiegel Nr. 2 ($d = 170 \times 10^{-8}$ cm)

λ	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^8$
436	0,46	136
466	0,52	153
491	0,59	174
519	0,64	188
546	0,69	203
580	0,73	215
616	0,76	223
640	0,78	229

Spiegel Nr. 3 ($d = 330 \times 10^{-8}$ cm)

λ	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^8$	λ	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^8$
456	0,96	146	546	1,33	203
476	1,05	159	557	1,35	206
485	1,12	170	572	1,40	212
495	1,15	174	586	1,42	215
507	1,22	185	600	1,47	223
517	1,22	185	615	1,48	224
524	1,27	192	640	1,52	231
535	1,30	197	670	1,54	233

Spiegel Nr. 4 ($d = 378 \times 10^{-8}$ cm)

λ	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$
436	1,14	149
472	1,27	169
490	1,33	176
514	1,42	188
540	1,51	201
570	1,58	209
608	1,63	216
660	1,72	230

Spiegel Nr. 5 ($d = 231 \times 10^{-8}$ cm)

λ	φ^0	$S_0^\bullet \times 10^3$	λ	φ^0	$\varphi_0^0 — 10^3$
470	0,73	159	571	0,97	211
482	0,76	165	585	1,00	217
496	0,80	172	600	1,01	219
510	0,84	182	617	1,04	225
525	0,88	191	640	1,07	232
545	0,92	200	670	1,09	237
557	0,95	206			

2. Kobalt.

		$\lambda = 472\ \mu\mu$		$\lambda = 482\ \mu\mu$		$\lambda = 493\ \mu\mu$		$\lambda = 510\ \mu\mu$	
Spiegel Nr.	$d\ 10^{-8}$ cm	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi^0_0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$
1	117	0,41	176	0,40	172	0,42	180	0,43	184
2	167	—	—	0,64	191	—	—	0,65	191
3	190	0,73	192	0,74	194	0,74	194	0,74	194
4	266	1,04	195	1,04	195	1,04	195	1,04	195
5	280	1,09	195	1,10	197	1,10	197	1,11	199
	Mittelwerte		189000°		190000°		192000°		193000°

$\lambda = 523\ \mu\mu$		$\lambda = 534\ \mu\mu$		$\lambda = 545\ \mu\mu$		$\lambda = 557\ \mu\mu$		$\lambda = 571\ \mu\mu$	
φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0^0 \times 10^3$
0,44	189	0,43	184	0,45	193	0,46	197	0,46	197
—	—	—	—	—	—	0,66	197	—	—
0,57	197	0,76	200	0,76	200	0,75	197	0,76	200
1,05	197	1,05	197	1,05	197	1,04	195	1,05	197
1,11	199	1,12	201	1,11	199	1,12	201	1,12	201
	196000°		196000°		197000°		197000°		199000°

$\lambda = 585\ \mu\mu$		$\lambda = 600\ \mu\mu$		$\lambda = 615\ \mu\mu$		$\lambda = 640\ \mu\mu$		$\lambda = 670\ \mu\mu$	
φ^0	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$	φ^0	$\varphi_0{}^0 \times 10^3$
0,46	197	0,47	201	0,40	210	0,50	214	0,54	230
0,66	197	—	—	0,68	204	0,69	206	0,73	218
0,77	202	0,77	202	0,76	202	0,78	205	0,82	215
1,06	199	1,06	199	1,06	199	1,09	205	1,14	214
1,13	203	1,12	201	1,13	203	1,17	210	1,22	218
	200000°		201000°		204000°		208000°		219000°

In den Tabellen bedeutet λ die Wellenlänge, ausgedrückt in $\mu\mu$-Einheiten, φ die beobachtete doppelte Drehung bei Stromumkehrung, φ_0 die einfache Drehung pro Längeneinheit.

Zu den Zahlen, welche die Dicke der einzelnen Spiegel und die Maximaldrehung pro Längeneinheit angeben, sei folgendes bemerkt: Da die Dispersionsmessungen vor der Untersuchung der Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke stattfanden, mußte ich nach den Ergebnissen der Arbeiten von Kundt und Du Bois annehmen, daß die Maximaldrehung in den von mir benutzten Feldern noch nicht erreicht sei. Es wäre darum zwecklos gewesen, die Dicke der fünf Spiegel direkt zu bestimmen. Als ich aber später die Dispersion in verschiedenen Feldern untersuchte, stellte es sich heraus, daß in den bei den Dispersionsmessungen angewandten Feldern die magnetische Sättigung der Spiegel längst eingetreten war. Ich habe darauf die Maximaldrehung pro Längeneinheit für eine bestimmte Lichtfarbe ermittelt. Das Ergebnis dieser Messungen ist bereits im vorigen Abschnitt mitgeteilt worden. Daraus und aus den direkt gemessenen oder aus den Dispersionskurven abgelesenen Werten der doppelten Drehung der einzelnen Spiegel für dieselbe Lichtfarbe berechnete ich dann die Dicke der Spiegel nach der Formel

$$d = \frac{\varphi}{2\,\varphi_0}\ \text{cm.}$$

Die Maximaldrehung für die anderen Punkte des Spektrums erhielt ich durch Division der beobachteten doppelten Drehung mit der doppelten Dicke.

Die Tabelle für Kobalt enthält nur in der ersten Horizontalreihe (Spiegel Nr. 1) die direkt gemachten Beobachtungen. Die übrigen Zahlen dieser Tabelle sind bezogen auf die beim Spiegel 1 bemerkten Wellenlängen und durch Interpolation ausgeglichener

Kurven ermittelt, deren Punkte sämtlich unmittelbar gemachten Beobachtungen entsprechen. Ich habe diese Zahlen in die Tabelle eingetragen, um die Mittelwerte aus den für die einzelnen Spiegel erhaltenen absoluten Werte zu berechnen. Dies war nötig, da die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Messungen nicht so gut ist wie bei Eisen. Auf die Genauigkeit der Resultate wird dieses Verfahren keinen Einfluß haben, da die Dispersion in Kobalt sehr gering ist und die Beobachtungen bei allen Spiegeln nahezu an denselben Punkten des Spektrums vorgenommen wurden. Bei

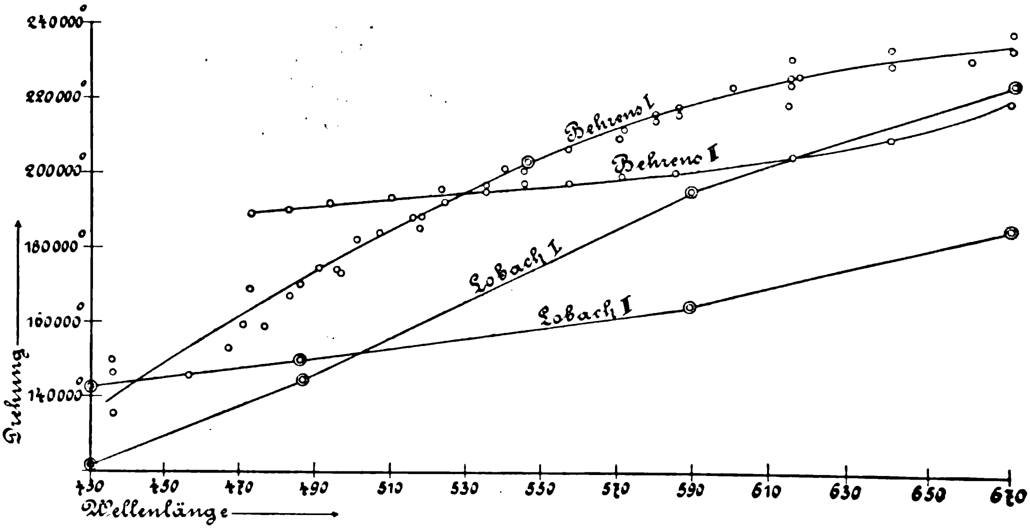


Fig. 4.
(Maximale Drehung pro Längeneinheit in Eisen [I] und Kobalt [II].)

der Zeichnung der Kurven auf Fig. 4 wurden bei Eisen alle Einzelbeobachtungen verwendet, bei Kobalt nur die Mittelwerte.

Die Messungen erfolgten in Feldern zwischen 10 und 11000 cgs, in denen bei allen Spiegeln die Maximaldrehung bereits erreicht war. Es wurde stets durch das Spektrum hin- und zurückgemessen, zuerst in der Richtung vom Roten zum Violetten, dann in umgekehrter Richtung. Bei den Eisenspiegeln Nr. 1, 3 und 4 und bei Kobaltspiegel Nr. 1 wurden beide Male dieselben Stellen im Spektrum genommen. Die in den Tabellen und Kurven sind die Mittelwerte aus beiden Messungen. Bei den übrigen Spiegeln erfolgten die Beobachtungen an verschiedenen Punkten. Bei den Eisenspiegeln Nr. 2 und 4 stand mir die Quecksilberlampe zur Verfügung. In-

folgedessen erstrecken sich hier die Messungen von ca. 30 $\mu\mu$ weiter ins Violette hinein als bei den anderen. Von dem Quecksilberlicht wurde nur die Linie 436 $\mu\mu$ verwendet; die übrigen Messungen erfolgten mit der Nernstlampe. Es wurden im mittleren Teil des Spektrums mindestens 5, im Roten und Violetten wenigstens 7 Einstellungen gemacht. Im ersten Falle wichen sie bei einem Depolarisationswinkel von 3^0 höchstens um $0{,}03^0$, im zweiten Falle bei einem Winkel von 5^0 um $0{,}05-0{,}06^0$ voneinander ab.

Die Drehung im Deckglas wurde immer nur an vier Punkten des Spektrums gemessen, da sie gering war und mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnte. In einem Felde von 11000 cgs betrug sie $0{,}12^0$ für $\lambda = 670\,\mu\mu$, $0{,}27^0$ für $\lambda = 436\,\mu\mu$. Die Drehungen für die übrigen Punkte des Spektrums wurden aus der jedesmal gezeichneten Dispersionskurve abgelesen und von den Drehungen in Deckglas und Metall subtrahiert.

Die Breite des Okularspaltes war je nach der Dicke der Schichten verschieden. Bei den dünneren Spiegeln war dieselbe so klein, daß der ausgeblendete Lichtstreifen je nach dem Spektralbezirk bis auf $1-1{,}5\,\mu\mu$ homogen war. Bei den anderen Spiegeln wurde die Spaltbreite auf das Drei- bis Fünffache vergrößert. Das Licht war dann also bedeutend inhomogener, der Fehler bei der Bestimmung des optischen Schwerpunktes durch Ablesung aus der Dispersionskurve des Prismas größer. Da jedoch der Spalt ein symmetrischer war, glaube ich die Wellenlänge immerhin noch bis auf $1{,}5\,\mu\mu$ genau bestimmt zu haben. Außerdem fällt bei der geringen Größe und dem kontinuierlichen Verlauf der Dispersion in beiden Metallen, besonders in Kobalt eine kleine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Wellenlänge viel weniger ins Gewicht als eine Ungenauigkeit in der Messung der Drehung. Diese wird aber durch Verkleinerung der Spaltbreite und durch die damit verbundene Verringerung der Helligkeit bedeutend vergrößert.

b) In wechselnden Feldern.

Um eine Erklärung für die großen Unterschiede in den Versuchsergebnissen von Lobach und Harris zu finden und in der Absicht, den von Du Bois für eine bestimmte Lichtfarbe ($\lambda = 644\,\mu\mu$) experimentell gefundenen Satz, daß die Drehung der Induktion proportional ist, auch für andere Lichtwellen zu prüfen, habe ich die Dispersion je eines Eisen- und Kobaltspiegels in verschiedenen

Feldern untersucht. Die Ergebnisse sind enthalten in den folgenden Tabellen.

1. Eisen.

H	$\lambda = 640\ \mu\mu$	$\lambda = 585\ \mu\mu$	$\lambda = 534\ \mu\mu$	$\lambda = 503\ \mu\mu$	
	φ_1^0	φ_2^0	φ_3^0	φ_4^0	$\frac{\varphi_2}{\varphi_3}$
2260	0,79	0,74	0,69	0,64	1,07
3530	1,02	0,96	0,90	0,84	1,08
5460	1,16	1,10	1,02	0,93	1,08
9710	1,37	1,29	1,15	1,06	1,13
11600	1,38	1,29	1,14	1,05	1,10

2. Kobalt.

H	$\lambda = 640\ \mu\mu$	$\lambda = 585\ \mu\mu$	$\lambda = 525\ \mu\mu$	$\lambda = 489\ \mu\mu$	
	φ_1^0	φ_2^0	φ_3^0	φ_4^0	$\frac{\varphi_1}{\varphi_4}$
1510	0,57	0,55	0,55	0,54	1,05
3390	0,96	0,93	0,92	0,92	1,04
4740	1,08	1,05	1,04	1,03	1,05
6220	1,17	1,12	1,11	1,09	1,07
8610	1,24	1,19	1,18	1,16	1,07
10700	1,24	1,19	1,19	1,17	1,06

Hier ist H die Feldstärke; die Bedeutung der anderen Buchstaben ist dieselbe wie im vorigen Abschnitt. Die Ausführung der Messung erfolgte wie dort angegeben. Die Drehung im Deckglas wurde für die in der Tabelle gezeichneten Punkte des Spektrums nur in einem Felde gemessen, da sie proportional ist der Feldstärke und darum für die anderen Felder leicht berechnet werden konnte.

Harris untersuchte, wie bereits erwähnt, die Dispersion von Eisen an einem durch kathodische Zerstäubung hergestellten Spiegel in einem Felde von 7000 cgs und fand dieselbe viel größer als Lobach, der seine Messungen an elektrolytisch hergestellten Schichten in einem Felde von 15000 cgs vornahm. Durch die im vorigen Abschnitte angegebenen Resultate ist gezeigt, daß die Dispersion in beiden Arten von Spiegeln in Feldern von 10—11000 cgs resp. 15000 cgs im wesentlichen dieselbe ist. Es schien mir deshalb der große Unterschied zwischen den Lobachschen und Harrisschen Beobachtungen darauf hinzuweisen, daß die Dispersion oder der Quotient $\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda}$ in kleineren Feldern größer sei als in den stärkeren. Dann würde

also der Du Boissche Satz nicht für alle Lichtwellen gelten. Denn wenn er für „strahlende Energie jeglicher Wellenlänge“ seine Gültigkeit behalten soll, so muß $\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda}$ oder das Verhältnis $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$ für zwei ver-

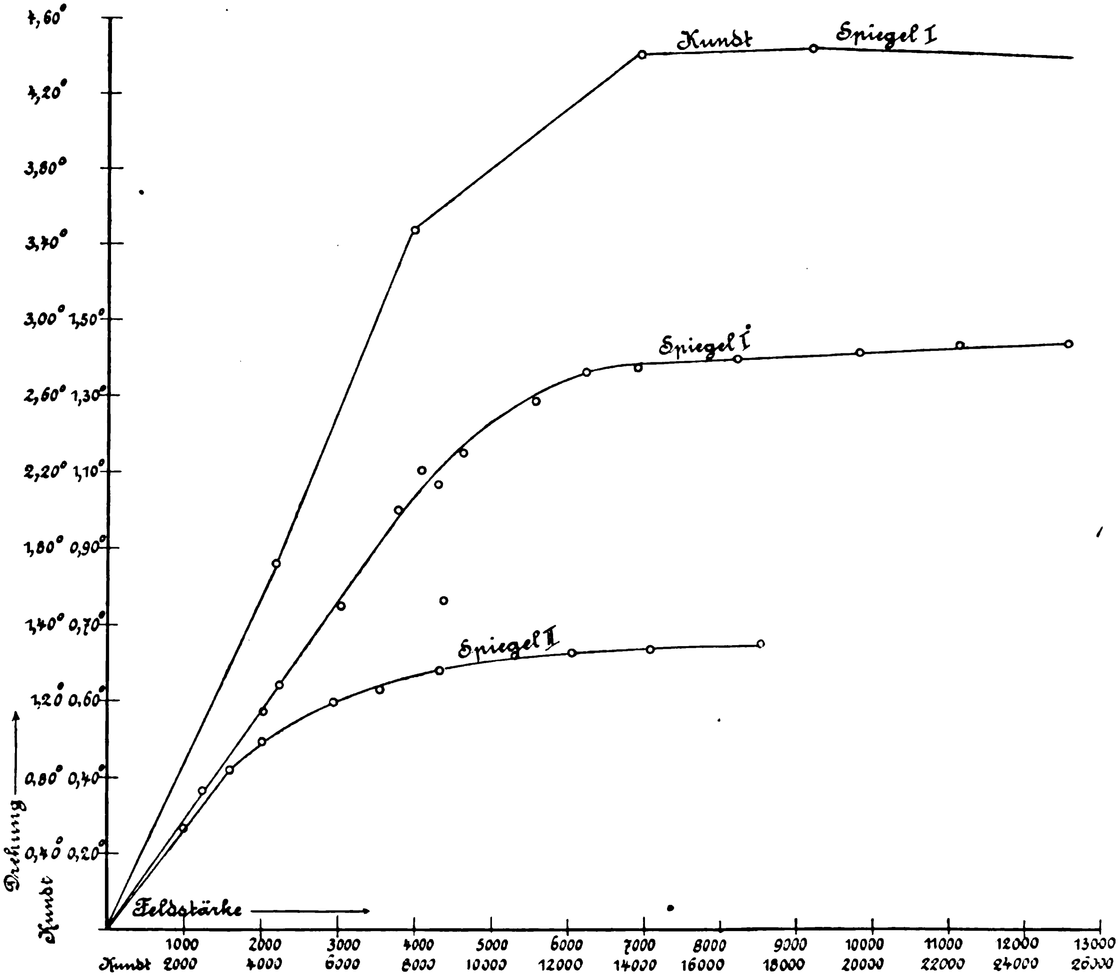


Fig. 5.
Abhängigkeit der Drehung in Eisen von der Feldstärke.

schiedene Wellenlängen in allen Feldern konstant sein. Ich habe darum in der 6. Vertikalreihe der Tabelle die Quotienten $\frac{\varphi_2}{\varphi_3}$ resp. $\frac{\varphi_1}{\varphi_4}$ angegeben. Wie man sieht, sind die Zahlen in allen Feldern nahezu gleich groß. Die Drehungen konnten bis auf $0{,}02^0$ genau

bestimmt werden, also in den kleinen Feldern bis auf ca. 4%, in den stärkeren Feldern bis auf 2%. Zieht man dies in Rechnung, so liegen also die kleineren Abweichungen in den Werten von $\frac{\varphi_2}{\varphi_3}$ resp. $\frac{\varphi_1}{\varphi_4}$ vollständig innerhalb der Fehlergrenze. Der Du Boissche Satz gilt also für das sichtbare Spektrum, und darum auch wohl für „strahlende Energie jeglicher Wellenlänge". Eine Erklärung der Harrisschen Abweichungen läßt sich nicht finden.

C. Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke.

An zwei Eisen- und Kobaltspiegeln habe ich die Abhängigkeit der Drehung für eine bestimmte Lichtfarbe von der Feldstärke

1. Eisen.

Spiegel Nr. 1.

φ_1^0	H	φ_2^0
0,23	1260	0,36
0,37	2050	0,57
0,40	2240	0,64
0,54	3040	0,85
0,58	3270	0,96
0,68	3810	1,10
0,78	4350	1,17
0,83	4640	1,25
1,00	5600	1,39
1,12	6260	1,46
1,24	6950	1,48
1,47	8240	1,50
1,76	9870	1,52
1,99	11150	1,54
2,25	12610	1,54

Spiegel Nr. 2.

φ_1^0	H	φ_2^0
0,18	1010	0,27
0,29	1625	0,42
0,36	2040	0,49
0,44	2470	0,54
0,63	3530	0,63
0,78	4370	0,68
0,95	5320	0,72
1,08	6040	0,73
1,27	7100	0,74
1,52	8540	0,75

2. Kobalt.

Spiegel Nr. 1.

φ_1^0	H	φ_2^0
0,20	1110	0,31
0,28	1560	0,41
0,34	1890	0,48
0,39	2200	0,51
0,51	2850	0,58
0,64	3570	0,61
0,76	4240	0,62
0,96	5380	0,63
1,25	7010	0,64
1,43	8020	0,64

Spiegel Nr. 2.

φ_1^0	H	φ_2^0
0,21	1180	0,49
0,30	1710	0,64
0,38	2130	0,81
0,54	3010	0,98
0,63	3530	1,05
0,71	3980	1,12
0,81	4550	1,18
0,90	5010	1,21
0,97	5400	1,23
1,05	5880	1,24
1,15	6440	1,24
1,48	8290	1,25

genauer verfolgt Die Veranlassung dazu boten die großen Unterschiede, die sich bei der Untersuchung der Dispersion in verschiedenen Feldern, soweit sie sich auf die Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke bezog, zwischen den Kundtschen resp. Du Boisschen Messungen und den meinigen ergaben. Die Resultate sind in den vorhergehenden Tabellen enthalten und auf Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt.

Es bedeutet φ_1 die Drehung in der Meßplatte, H die daraus berechnete Feldstärke, φ_2 die Drehung in dem Spiegel.

Bei der Ausführung der Messungen befanden sich Spiegel und Meßplatte in dem bereits beschriebenen sternförmigen Rahmen. Der Polabstand war stets = 4 mm. Die Feldstärke wurde variiert durch Änderung der Stromstärke mittels zweier Regulierwiderstände. Der optische Schwerpunkt des benutzten Lichtes lag bei 589 $\mu\mu$. Da es auf eine genaue Bestimmung desselben nicht ankam, so wurde bei den Messungen mit dem Spiegel eine sehr große Spaltbreite gewählt. Infolgedessen konnten auch die Drehungen mit Sicherheit bis auf 0,02^0 genau bestimmt werden. Jedesmal vor und nach einer Messung mit dem Spiegel wurde die Feldintensität bestimmt. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als unbedingt nötig, da die Drehung in der Meßplatte infolge der Erwärmung des Widerstandsdrahtes während der Messungmit dem Spiegel häufig um 0,03—0,04^0 abgenommen hatte. Die Abnahme entsprach also einer Verringerung der Feldstärke um 150—200 cgs. Bei der Berechnung der Feldstärke wurde der Mittelwert aus beiden Beobachtungen genommen. Die Drehung im Deckglas wurde jedesmal nur in dem größten angewendeten Felde gemessen. Daraus habe ich dann die Drehungen φ_n für die anderen Felder H_n berechnet:

$$\varphi_n = \frac{H_n}{H_1}\varphi_1,$$

wo φ_1 die im Felde H_1 gemessene Drehung ist. Sie wurden von den Drehungen in Deckglas und Metall abgezogen.

V. **Diskussion der Resultate.**

A. Dispersion.

Wie die Kurven in Fig. 4 zeigen, nimmt die Dispersion in Eisen und Kobalt einen durchaus kontinuierlichen Verlauf. Diskontinuitäten waren nicht zu erwarten und hätten, falls sie in einem

Wellenlängenbereich auftreten, der größer als 5 $\mu\mu$ ist, und den Betrag von einigen Hundertsteln Graden überschreiten, bei der großen

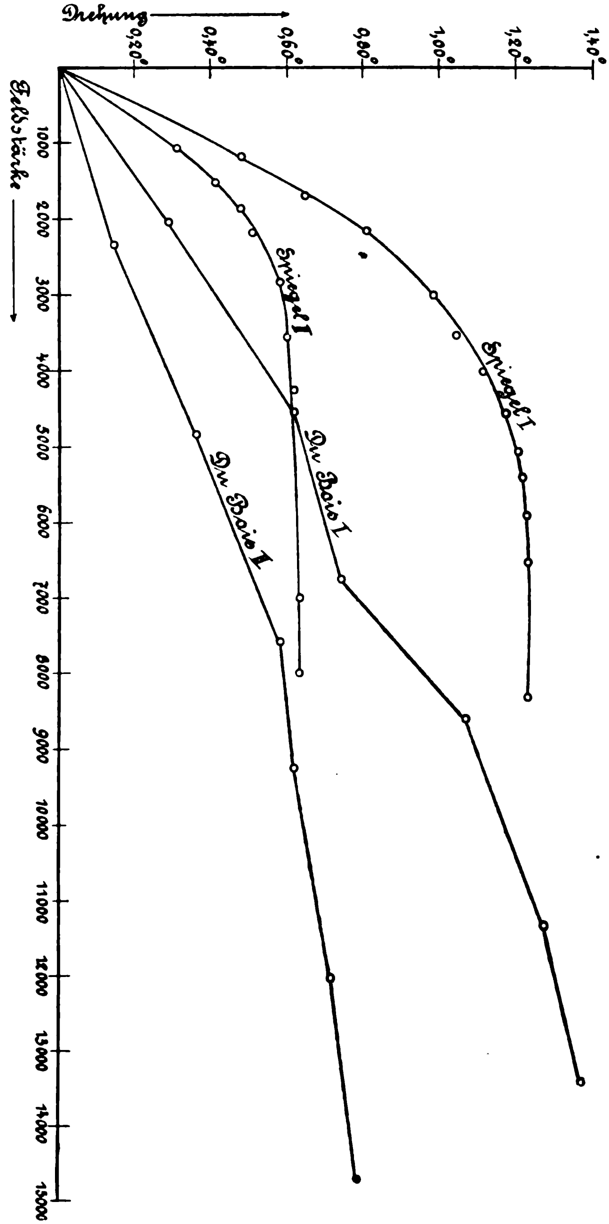


Fig. 6.
Abhängigkeit der Drehung in Kobalt von der Feldstärke.

Zahl der Beobachtungen und der relativen Homogenität des benutzten Lichtes sicher bemerkt werden müssen. Die Dispersion ist

bei beiden Metallen anomal, d. h. die Drehung nimmt ab mit kleiner werdender Wellenlänge. Der Gang der Dispersion ist jedoch bei beiden Metallen verschieden. Während bei Eisen die Dispersion vom Roten zum Violetten ständig wächst, zeigt die Kobaltkurve gerade den entgegengesetzten Verlauf; ihre Neigung gegen die Achse der Wellenlängen nimmt in der Richtung Rot-Violett zunächst ständig ab und bleibt dann von etwa $600 \mu\mu$ nahezu konstant.

Eine eingehende Vergleichung meiner Resultate mit denen von Lobach ist nicht möglich, da, wie bereits mehrfach erwähnt, die Lobachschen Beobachtungen nur an vier Punkten des Spektrums vorgenommen sind. Soweit aber die Kurven erkennen lassen, ist die Übereinstimmung zunächst bei Eisen eine gute. Die Gesamtdispersion, d. h. das Verhältnis der Drehung für $\lambda = 670 \mu\mu$ zu der Drehung für $\lambda = 436 \mu\mu$ ist bei beiden fast genau gleich (Lobach 1,72, Behrens 1,70). Der Kurvenverlauf bis zur *F*-Linie ($\lambda = 486 \mu\mu$) ist ebenfalls derselbe. Von da ab weicht die Lobachsche Kurve insofern von der meinigen ab, als bei ihr die Dispersion wieder etwas geringer wird, wie an dem Knick der Kurve bei $\lambda = 486 \mu\mu$ zu erkennen ist. Diese kleine Abweichung scheint mir jedoch in Anbetracht der sonstigen guten Übereinstimmung nur durch Beobachtungsfehler und nicht etwa durch die Verschiedenheit des verwendeten Eisenmaterials und der Herstellungsmethode hervorgerufen zu sein. Dann stehe ich auch nicht an, die von mir gefundene Kurve für genauer zu halten, da meine Messungen unter Vermeidung der Platinschicht, mit empfindlicheren Hilfsmitteln und teilweise mit einer Lichtquelle ausgeführt sind, die im Violetten eine bedeutend größere Intensität besitzt als das von Lobach benutzte Sonnenlicht.

Bei Kobalt ist die Übereinstimmung nicht so gut. Zwar zeigen auch hier beide Kurven einen ganz ähnlichen Verlauf. Jedoch ist die Gesamtdispersion bei Lobach ziemlich viel größer als bei mir (Lobach 1,25, Behrens 1,16). Doch kann der Unterschied immerhin noch von Beobachtungsfehlern herrühren. Denn die Drehungsmessungen sind bei Kobalt wegen seiner stärkeren Absorption mit etwas größeren Fehlern behaftet wie bei Eisen.

Will man die Dispersion der Drehung in Eisen und Kobalt in Beziehung setzen zu den optischen Konstanten der Metalle, insbesondere dem Brechungsexponenten und den Extinktionskoeffizienten, so kann man dazu verschiedene Gleichungen benutzen, die von Drude u. a. abgeleitet worden sind. Hierbei stößt man jedoch auf die Schwierigkeit, daß die Konstanten noch nicht für eine genügende

Anzahl Wellenlängen bestimmt sind. Der Brechungsexponent der beiden Metalle ist allerdings von Du Bois und Rubens[15]) für vier verschiedene Linien und von Kundt für $\lambda = 644\,\mu\mu$ gemessen, der Extinktionskoeffizient dagegen nur für rotes und gelbes Licht. Ich habe versucht, eine Beziehung zwischen der Dispersion und den genannten Konstanten zu ermitteln, und dabei zunächst eine Gleichung verwendet, welche sich z. B. beim Na = Dampf bewährt hat. Diese hat die Form

$$\varphi = n\left(\frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_1^2}\right).$$

n = Brechungsexponent, A, B, λ_1 sind Konstanten.

Die Konstanten dieser Gleichung habe ich jedoch aus den fünf experimentell bestimmten Werten von n nicht so ermitteln können, daß berechnete und beobachtete Werte von φ innerhalb der Fehlergrenze miteinander übereinstimmten, zumal da die übrigen Werte von n durch Interpolation der Dispersionskurve des Brechungsexponenten ermittelt werden mußten.

Eine andere Gleichung ist von Drude[16]) speziell für die Dispersion in den ferromagnetischen Metallen abgeleitet worden. Sie heißt:

$$\varphi = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^2} z\, n(a + b\varkappa).$$

λ_0 = Wellenlänge des Lichtes in Luft, z = Schichtdicke, n = Brechungsexponent, $\varkappa$ = Extinktionskoeffizient; a und b sind zwei Größen, die von der Wellenlänge abhängen (über deren Bedeutung siehe Drude). Diese Gleichung habe ich jedoch nicht prüfen können, da die Größen a, b und $\varkappa$ noch nicht für mehrere Spektralbezirke gemessen sind. Setzt man aber diese Gleichung als richtig voraus, so kann man aus ihr die Abhängigkeit des Klammerausdruckes von der Wellenlänge ermitteln. Ich habe diese Rechnung durchgeführt. Dabei ergab sich das Resultat, daß der Ausdruck bei den Metallen für die längeren Wellen dem Brechungsexponenten nahe proportional ist, wie aus den nachstehenden Tabellen zu sehen ist.

1. Eisen.

λ	n	$a + b\varkappa$	$\frac{a + b\varkappa}{n}$
430	2,05	60	29,5
486	2,43	83	34,1
589	2,72	141	51,7
644	3,05	159	52,1
670	3,12	171	54,8

2. Kobalt.

λ	n	$a + b\varkappa$	$\frac{a + b\varkappa}{n}$
486	2,38	95	39,9
589	2,76	128	46,4
644	3,10	141	45,5
670	3,22	155	48,1

Schließlich habe ich noch versucht, für die Dispersion eine empirische Formel abzuleiten. Dabei habe ich mich natürlich an die für die Dispersion des Brechungsexponenten geltenden Gleichungsformen gehalten. Das Resultat war für Eisen eine Gleichung

$$\varphi^2 = A - \frac{B}{\lambda^2 + C},$$

für Kobalt

$$\varphi^2 = \frac{A_1}{B_1 - \lambda^2}.$$

Falls man die Maximaldrehung in 100000°, die Wellenlänge in 100 $\mu\mu$ ausdrückt, ist der Wert der Konstanten $A = 10{,}6$; $B = 272$; $C = 11{,}8$; $A_1 = 302$; $B_1 = 109{,}1$.

Inwieweit berechnete und beobachtete Werte von φ miteinander übereinstimmen, mögen die folgenden Tabellen zeigen.

1. Eisen.

λ	φb	φr	$\varphi b - \varphi r$
670	235	239	−4
610	224	225	−1
550	204	203	+1
485	171	170	+1
436	138	136	+2

2. Kobalt.

λ	φb	φr	$\varphi b - \varphi r$
670	219	218	+1
620	204	206	−2
560	198	197	+1
500	191	190	+1
470	189	188	−1

φb ist die beobachtete, φr die aus der Formel berechnete Drehung.

Wie man aus der Tabelle sieht, ist die Übereinstimmung innerhalb des Beobachtungsbereiches ziemlich gut. Außerhalb desselben verlieren beide Gleichungen ihre Gültigkeit. Denn φ wird, da es beide Male nur als Quadrat auftritt, in der ersten Formel bei $\lambda = 370\,\mu\mu$ Null und von da an imaginär, in der zweiten bei $\lambda = 1030\,\mu\mu$ unendlich und bei größerer Wellenlänge ebenfalls imaginär. Es müßten also bei Eisen alle Strahlen des ultravioletten, bei Kobalt alle Strahlen des ultraroten Teils des Spektrums keine Drehung im Magnetfelde erfahren. Das ist aber nach den Ergebnissen der Messungen zu anderen Substanzen höchst unwahrscheinlich. Diese Bedenken würden fortfallen, wenn beide Gleichungen für φ linear wären. Doch läßt sich dann keine genügende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten für φ erreichen.

B. Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke.

Während die durch kathodische Zerstäubung erhaltenen Spiegel bezüglich der absoluten Drehung und der Dispersion ein ganz ähnliches Verhalten zeigen wie die elektolytisch hergestellten Schichten, ist die Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke eine ganz andere. Nur insofern zeigt sich Übereinstimmung, als beide Arten bei einer gewissen Feldstärke das Maximum der Drehung erreichen. Der Kurvenverlauf bis zum Eintritt des Maximums ist ebenfalls im wesentlichen derselbe. Die Drehung steigt in schwächeren Feldern zuerst linear an (die Abweichungen der Du Boisschen und Kundtschen Kurven von der geraden Linie rühren von Beobachtungsfehlern her), kurz vor Eintritt des Maximums zeigen dagegen die Kurven von Kundt und Du Bois einen ganz anderen Verlauf. Während diese hier sehr plötzlich umbiegen und dann nahezu der H-Achse parallel laufen, vollzieht sich bei meinen Kurven der Übergang zum Maximum ganz allmählich. Die größte Verschiedenheit besteht hinsichtlich der Feldstärke, bei der das Maximum erreicht wird. Die magnetische Sättigung tritt bei den elektrolytischen Eisenspiegeln erst in einem Felde von 17000 cgs, bei den Kobaltspiegeln in einem Felde von 11000 cgs ein, während ich das Maximum der Drehung schon in viel schwächeren Feldern beobachtet habe. Auch unter sich stimmen meine Messungen nicht miteinander überein. Bei dem Eisenspiegel Nr. 1 ist die Kurvenkrümmung vor Eintritt des Maximums bedeutend größer als bei den anderen. Diese Kurve zeigt am meisten Ähnlichkeit mit denen von Kundt und Du Bois. Ferner ist die Feldstärke, bei der ich das Maximum der Drehung beobachtet habe, bei jedem Spiegel verschieden. Beim Eisenspiegel Nr. 1 beträgt sie ca. 7000 cgs, beim Eisenspiegel Nr. 2 5500 cgs, beim Kobaltspiegel Nr. 2 5500 cgs, beim Kobaltspiegel Nr. 1 nur 3500 cgs.

Durch die Messungen von Kundt und Du Bois ist unzweifelhaft nachgewiesen worden, daß die Drehung der Magnetisierung proportional ist. Die von mir gefundenen Drehungskurven weisen also darauf hin, daß die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke in den von mir benutzten Spiegeln eine ganz andere ist wie bei den elektrolytischen Schichten. Das Maximum der Magnetisierung scheint allerdings, wie sich aus der relativ guten Übereinstimmung zwischen Werten für die absolute Drehung ergibt,

in beiden Arten dasselbe zu sein. Vom Standpunkte der Kämpfschen Zerstäubungstheorie würde man diese verschiedenartige Magnetisierung vielleicht erklären können durch die Deformation der Metallteilchen bei der Zerstäubung und die dadurch hervorgebrachte Spannung in den Spiegeln, ähnlich wie auch sonst der Magnetismus von Eisen und Kobalt durch Druck- oder Zugkräfte geändert wird. Man würde dann auch die Tatsache, daß die von mir hergestellten Spiegel in ihrem magnetischen Verhalten nicht unter sich übereinstimmen, auf die kleinen Verschiedenheiten in Stromstärke, Druck und Temperatur beim Herstellungsprozeß zurückführen können.

VI. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sind mit Eisen- und Kobaltspiegeln, die nach den Zerstäubungsverfahren hergestellt wurden, untersucht worden:

1. die maximale magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für die Längeneinheit der durchstrahlten Schicht,

2. die Dispersion der Drehung in konstanten und wechselnden Magnetfeldern,

3. die Abhängigkeit der Drehung von der magnetischen Feldstärke.

ad 1. Die Maximaldrehung pro Längeneinheit beträgt nach meinen Messungen bei Eisen 206000^0, bei Kobalt 197000^0 für grünes Licht ($\lambda = 557\ \mu\mu$). Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit denen früherer Messungen überein.

ad 2. Die Dispersion der Drehung ist in beiden Metallen anomal, d. h. die roten Strahlen werden stärker gedreht als die violetten. Die von mir ermittelten Dispersionskurven stimmen sowohl qualitativ wie quantitativ mit denen früherer Beobachter überein. Die Dispersion in Eisen läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$\varphi^2 = 10{,}6 - \frac{272}{\lambda^2 + 11{,}8},$$

in Kobalt durch die Gleichung

$$\varphi^2 = \frac{302}{109 - \lambda^2}.$$

Der Du Boissche Satz, welcher besagt, „daß die magnetische Drehung für strahlende Energie jeglicher Wellenlänge der Magnetisierung proportional sei", ist für mehrere Spektralbezirke geprüft und als richtig cefunden worden.

ad 3. Beide Metalle erreichen bei einer gewissen Feldstärke das Maximum der Drehung. Diese Feldstärke ist bei jedem Spiegel verschieden; durchschnittlich beträgt sie bei Eisen 6000 cgs, bei Kobalt 4500 cgs, nach früheren Messungen bei Eisen 17000 cgs, bei Kobalt 11000 cgs. Der große Unterschied rührt vermutlich her von der Verschiedenheit des Verfahrens bei der Herstellung der Spiegel.

Versuche, auch in Spiegeln von Nickel, Mangan und Chrom magnetische Drehung nachzuweisen, waren ohne Erfolg. Das Nickel geht wahrscheinlich beim Zerstäubungsprozeß in einen unmagnetischen Zustand über.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im physikalischen Institut der Universität Münster i. W. Meinem langjährigen verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Konen, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlichst für seine vielseitige Unterstützung.

Anmerkungen.

1) Hall, Phil. Mag. (5) **12.** 171. 1881.
2) A. Kundt, Wied. Ann. **23.** 228. 1884.
3) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** 191. 1886.
4) Du Bois, Wied. Ann. **31.** 941. 1887.
5) Lobach, Wied. Ann. **39.** 347. 1890.
6) Hirsch, Wied. Ann. **48.** 456. 1893.
7) Harris, Phys. Rev. **24.** 337. 1907.
8) Mooser, Wied. Ann. **42.** 639. 1891.
9) Dessau, Wied. Ann. **29.** 353. 1886.
10) Kohlschütter u. Müller, Zeitschr. für Elektroch. **1906.** 365.

11) Um die Untersuchung zu vervollständigen, habe ich noch versucht, Nickelspiegel nach dem elektrolytischen Verfahren herzustellen, jedoch mit negativem Erfolge. Ausgedehntere Versuche habe ich nicht anstellen können, weil eine Benutzung dieser Methode außerhalb des Planes meiner Arbeit lag. Die Versuche wurden unternommen anfangs mit einem Bad von der von Kundt angegebenen Zu-

sammensetzung, später mit einem „amerikanischen" Bad (nach Dr. Langbein, Handb. der Galvanostegie). Sie sind sämtlich daran gescheitert, daß ich keine geeigneten Platingläser erhalten konnte. Anfangs habe ich die Gläser durch Zerstäuben eines Platindrahtes hergestellt. Sobald jedoch der Strom durch den Spiegel ging, löste sich das Metall in Fetzen vom Glase ab, wahrscheinlich deshalb, weil das Platin nicht sehr fest haftete. Ich habe darum bei den späteren Versuchen das Platin aus einer Lösung seines Chlorids in Lavendelöl und Alkohol in das Glas eingebrannt. Trotzdem es dann so fest haftete, daß es durch mechanische Mittel nicht mehr vom Glase zu trennen war, löste es sich los, sobald das Nickel sich auf ihm abzulagern begann. Das geschah bei größerer Stromdichte. Bei kleinerer Stromdichte blieb das Platin allerdings haften, aber dabei konnte ich keinen Nickelniederschlag erhalten.

12) Kämpf, Ann. d. Phys. **16.** 323. 1904.

13) Granquist, Svensk. Vet. Akad. Förh. **1898.** 709.

14) Hagen und Rubens, Ann. d. Phys. **1.** 352. 1900.

15) Du Bois und Rubens, Wied. Ann. **41.** 507. 1890.

16) Drude, Lehrb. d. Optik. 414.

Anmerkung während der Korrektur: Nach Beendigung des Satzes dieser Arbeit, die bereits ausführlicher im Juli 1908 als Dissertation in Münster publiziert worden ist, erschien eine Arbeit von Skinner u. Tool (Phil. Mag. (6) **16.** 833. 1908), die den gleichen Gegenstand behandelt und im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen gelangt. Ich hoffe in einem der nächsten Hefte auf die Resultate von Skinner u. Tool zurückkommen zu können.

Über das Bogenspektrum des Yttriums.

Von

G. Eberhard, Potsdam.

Für die Untersuchung des Bogenspektrums des Dysprosiums und des Neoholmiums, welche in den Publikationen des Astrophysikalischen Observatoriums als Nr. 60 erschienen ist, habe ich die Kenntnis des Bogenspektrums des Yttriums nötig gehabt. Nach den Methoden nämlich, nach welchen Urbain die seltenen Erden fraktioniert, scheiden sich die Elemente in der Reihenfolge: Gd, Tb, Dy, Nh, Y, Er usw. ab, Dysprosium und Neoholmium liegen also zwischen dem Terbium, dessen Spektrum durch meine

Untersuchungen[1]) bekannt ist, und dem Yttrium, dessen Bogenspektrum von Kayser[2]) und später von Exner und Haschek[3]) sorgfältig und mit gutem Materiale bestimmt worden ist.

Bei dem Vergleich meiner Beobachtungen mit diesen Tabellen fand sich nun, daß ich einerseits wesentlich mehr Linien dem Yttrium zuschreiben mußte, als Exner und Haschek in ihren Tabellen angeben, andererseits aber auch wesentlich weniger, als Kayser hat.

Dieses Resultat war mir sehr auffällig und gab mir zu Bedenken Anlaß; ich beschloß daher, um Klarheit zu bekommen, auch meinerseits noch das Bogenspektrum des Yttriums zu bearbeiten. Außer einer großen Zahl Yttriumpräparate standen mir Fraktionen von Urbain zur Verfügung, die mir ganz besonders geeignet zur Lösung der obigen Frage erschienen, da sie eine fortlaufende Reihe vom Dysprosium über das Neoholmium bis zum Yttrium bilden. Es sind dies die folgenden aus Krystallisationen der einfachen Nitrate mit fünf Molekülen Wasser gewonnenen Fraktionen:

Dy—Ho—Y 43 (reines Dy) 45, 47, 49, 51, 53, 55, 57, 59, 61, 63 (reines Y) und ein mit Y—Er 9 bezeichnetes Präparat von Urbain, welches die dem Yttrium nächststehende Fraktion eines Gemisches von Yttrium, Erbium usw. ist. Es ist noch zu bemerken, daß diese Präparate nach anderen Verfahren hergestellt sind, als die von Kayser benutzten, welche nach einer Methode von Rowland (wiederholte Fällungen mit Ferrocyankalium) gewonnen worden sind.

Von den obigen Fraktionen habe ich ganz ausgemessen: Dy—Ho—Y 47, 51, 53, 57, 63 und Y—Er 9, während die anderen nur zu einzelnen Messungen oder zum Vergleich des Verhaltens einzelner Linien dienten. Die Resultate meiner Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und zwar habe ich, damit man das Verhalten der Linien übersehen kann, die Intensitäten in den einzelnen Fraktionen angegeben. Will man die Intensitäten mit den von Kayser und Exner bestimmten vergleichen, so muß man die der Fraktionen Dy—Ho—Y 63 und Y—Er 9 benutzen, da diese nahezu reines Yttrium sind.

Eberhard							Kayser		Exner und Haschek		Bemerkungen
	J										
	Dy—Ho—Y					Y—Er					
λ	47	51	53	57	63	9	λ	J	λ	J	
2760,17	—	0	0	—	—	0	2760,174	3			
2854,55	—	—	0	1	—	0	2854,544	2			
86,58	—	0	1	1	0	1	86,585	2			
2919,20	—	—	2	2	2	1	2919,167	3	2919,16	1	
30,14	—	—	—	0	0	0	30,128	2			
48,53	—	1	3	3	3	2	48,533	4	48,51	1	Dy 44 (3)
65,09	—	1	3	3	3	2	65,096	4	65,10	1	
74,70	—	2	4	3	3	2	74,710	3	74,71	1	
84,37	—	2	4	3	4	2	84,376	4	84,37	2	
95,37	—	—	0	1	0	0	95,383	2			
97,06	—	—	2	2	1	2	97,069	3	97,07	1	
3021,85	0	0	2	2	2	2	3021,844	3	3021,87	1 +	Dy 91 (1)
22,40	—	0	2	2	2	2	22,404	3	22,44	1 +	
36,72	—	—	0	1	0	0	36,710	1	36,69	1 +	dif. Dy 82 (3)
44,95	—	—	—	0	0	1	44,956	1			dif.
45,48	—	1	3	3	3	2	45,489	3	45,48	1	
47,26	—	—	—	0	0	0	47,252	2?			
59,65	—	—	0	0	0	0	59,639	1			Dy 60 (2)
72,49	—	—	0	0	0	0	72,479	2			
76,65	—	—	—	0	0	0	76,634	2			
86,99	—	0	2	2	2	2	86,981	2	86,99	1	Tb 91 (2)
91,85	—	—	—	1	1	1	91,850	1			Tb 80 (1)
96,02	—	2	5	3	5	3	95,998	3	96,01	2	
3109,00	—	—	0	0	0	0	3109,007	2			
11,93	0	0	0	1	1	1	11,924	3			
12,15	1	1	3	2	2	2	12,151	3	3112,15	1	
14,41	—	—	0	1	0	0	14,415	2			
30,05	—	1	3	2	2	2	30,059	3?	30,04	1	
35,29	—	1	6	4	3	4	35,285	3?	35,27	2	
73,17	—	1	4	4	3	3	73,179	4	73,18	1 +	
79,55	—	2	7	5	5	4	79,539	5	79,55	2	
91,43	—	0	2	2	1	1	91,438	4			
95,74	1	5	10	7	7	7	95,741	7	95,75	3	Tb 74 (5)
3200,39	1	2	9	7	5	7	3200,386	5	3200,41	3	
03,45	1	6	10	7	7	7	03,450	5	03,46	3	
16,81	1	8	10	8	9	8	16,812	6	16,83	4	Dy 74 (6)
42,41	2	10	10	10	10	10	42,408	7	42,43	5	Dy 42 (1)
52,41	—	—	—	—	1	1	52,408	3			Tb 44 (6), Dy 34 (2)
78,54	—	—	—	0	0	0	78,576	2			Dy 47 (1)
81,04	—	0	2	4	3	3	81,055	3	81,06	1	
3308,51	—	—	0	1	0	1	3308,525	1			
18,71	—	—	—	0	0	0	18,700	1			dif.
19,91	—	—	—	1	0	1	19,922	1			Tb 93 (1 br), Dy 02 (5)
28,01	3	8	10	8	8	10	28,013	6	3328,04	4	
31,00	—	—	1	1	1	1	31,029	2			
37,96	—	—	—	0	0	0	37,986	1			Dy 92 (1)
40,51	—	0	1	1	0	1	40,528	2			
54,73	—	1	2	1	0	0	54,749	1			
59,08	0	0	0	—	1	0	59,082	2			Dy 08 (1)
62,13	—	4	5	6	4	6	62,131	4	3362,15	1	
64,92	—	1	0	—	1	1	64,923	2			Tb 01 (7)
77,85	—	—	0	1	1	0	77,863	2			Tb 80 (4)

λ	Eberhard J Dy—Ho—Y 47	51	53	57	63	Y—Er 9	Kayser λ	J	Exner und Haschek λ	J	Bemerkungen
3380,03	—	0	0	1	0	0	3380,054	1			Dy 06 (1)
82,96	—	—	0	0	0	0	82,975	2			Tb 91 (4)
83,20	—	—	0	0	0	0	83,206	2			
88,72	—	—	0	2	2	2	88,725	3			
89,99	—	—	—	0	0	0	90,021	1			
97,17	—	—	1	2	2	2	97,169	3?			
3412,62	—	—	—	—	2	2	3412,620	2?			Dy 64 (1 br) ghost?
48,96	—	2	7	6	5	5	48,962	5	3448,92	2	
51,08	—	—	1	1	2	1	51,082	3			
54,31	—	—	—	—	0	0	54,322	2			Tb 24 (3)
68,03	—	1	4	4	4	5	68,028	3	68,01	1	Dy 01 (2)
84,20	—	—	1	3	3	4	84,208	2			
85,88	—	0	3	3	4	4	85,885	4?	85,86	1	
96,24	1	3	10	8	7	8	96,233	6	96,22	3	
3511,34	—	0	1	2	2	3	3511,354	3			
13,02	—	—	1	2	2	3	13,036	3			
49,14	1	6	10	8	7	10	49,153	7	3549,17	4	
52,83	0	2	4	4	3	6	52,843	4	52,85	1	
71,58	—	—	2	2	2	3	71,587	2	71,58	1	Tb 49 (1)
76,21	—	—	1	2	2	2	76,209	3	76,17	1	Dy 17 (1)
84,65	0	2	3	3	4	4	84,656	2	84,68	5	Dy 59 (2)
87,89	—	1	3	2	2	3	—	—	87,86	1	Tb 86 (1)
93,07	0	3	6	6	6	8	93,071	5	93,08	3	
3600,88	2	7	9	10	10	10	3600,884	7	3600,91	10	Tb 94 (1)
02,07	1	5	7	8	8	10	02,069	6	02,11	5	
11,19	2	7	7	9	10	10	11,194	6	11,22	5	
21,09	0	7	7	8	8	10	21,099	5	21,11	3	
28,84	1	6	6	7	7	8	28,852	7	28,85	4	Tb 87 (1)
33,26	2	8	7	10	10	10	33,267	4	33,28	6	Dy 18 (2)
35,44	—	—	—	0	1	1	35,471	2			Dy 40 (5)
39,42	—	—	0	1	1	1	39,422	3			
64,76	6	8	8	10	8	10	64,744	8	64,79	5	Dy 81 (5)
68,66	0	0	1	2	2	2	68,640	3	68,65	1	Tb 64 (1), Dy 69 (1)
92,65	—	1	1	2	3	3	92,667	4	92,72	1+	
96,70	—	—	0	0	0	0	96,721	2			
3710,41	3	10	10	10	10	10	3710,448	6 r	3710,48	20	
18,24	—	1	2	2	3	2	18,237	3			Dy 30 (2)
38,75	—	1	1	2	2	2	38,772	2			Dy 76 (1)
47,69	0	3	7	5	6	7	47,695	3	47,70	4	
74,47	3	7	10	10	10	10	74,494	4?	74,52	20	
76,69	1	2	8	5	5	6	—	—	76,72	5	Tb 62 (7)
87,32	0	—	3	3	—	—	—	—	87,31	2	Tb 35 (4)
88,84	1	3	10	10	10	8	88,839	5	88,88	30	
3818,48	—	—	6	3	4	4	3818,513	3	3818,48	5	
33,05	1	—	7	4	4	3	33,006	2	33,09	10	
78,40	—	—	3	3	3	3	78,418	2	78,48	3	
87,88	—	—	—	1	1	1	87,928	3			Tb 85 (2)
92,55	—	—	—	—	0	1	92,570	2			
3904,75	—	—	1	2	2	2	3904,738	3			Tb 72 (1 br)
30,80	—	3	6	6	6	5	30,799	4	3930,82	3	
46,35	—	—	1	3	3	2	46,350	2			
50,50	7	8	9	10	10	10	50,499	5	50,52	10	Tb 55 (3), Dy 52 (6)

λ	Eberhard J Dy—Ho—Y					Eberhard J Y—Er	Kayser		Exner und Haschek		Bemerkungen
	47	51	53	57	63	9	λ	J	λ	J	
3951,73	—	2	4	6	5	5	3951,739	3	3951,75	2	
55,23	—	1	1	3	3	2	55,237	3			dif. Dy 25 (1)
67,83	—	—	0	1	1	1	67,847	1?			Tb 80 (2)
82,74	3	8	9	10	10	10	82,747	6	82,79	10	
87,63	—	—	1	2	2	2	87,652	3			
4030,01	—	—	0	2	2	1	4030,011	3			
39,98	—	4	8	9	8	8	39,981	4	4039,99	3	
47,78	0	7	7	9	8	8	47,774	4	47,81	5	
47,97	—	—	—	1	2	1	48,004	2			Tb 89 (2)
65,15	—	—	—	2	2	2	65,159	1?			Nh 23 (4)
77,52	3	9	10	10	10	10	77,522	6 r	77,54	20	
81,08	—	—	0	1	2	1	81,089	2			
81,35	—	—	1	2	2	2	81,391	3			Tb 38 (4)
83,86	0	7	6	8	7	7	83,862	5	83,87	4	Tb 81 (2)
4102,52	3	10	10	10	10	10	4102,548	7 r	4102,57	20	
06,53	—	—	1	1	1	1	06,552	2			Dy 52 (2)
10,94	—	—	2	2	2	2	10,964	3			
25,07	—	3	6	4	5	6	25,079	4	25,10	4	
28,45	6	8	9	8	10	10	28,472	6 r	28,51	15	Dy 40 (4)
43,00	1	7	8	7	10	10	43,017	6 r	43,03	15	
57,78	—	—	1	2	2	2	57,786	2			
67,68	0	4	7	6	7	8	67,670	3?	67,73	10	
71,88	—	—	—	2	3	1	—	—	71,91	2	Tb 94 (5)
74,30	0	4	7	6	7	7	74,287	4	74,34	8	
77,70	3	7	9	8	10	10	77,684	5	77,74	30	
99,43	—	3	3	3	5	4	99,442	3	99,48	3	
4204,84	0	4	4	3	6	6	4204,847	4	4204,88	6	
13,17	—	—	—	1	1	1	13,174	2?			
13,69	—	—	—	—	1	1	13,689	3?			Tb 62 (4), Dy 77 (1)
17,95	—	—	2	3	4	4	17,960	3	17,98	1	
20,77	—	2	4	4	5	5	20,779	4	20,80	3	
24,40	—	—	1	2	2	2	24 396	3	24,43	1	Tb 43 (3)
29,35	—	—	0	1	1	1	29,351	1			
32,71	—	—	0	1	—	1	32,709	2			
35,89	—	4	5	4	6	6	35,852	3	35,89	10	
36,11	—	5	6	4	6	6	—	—	36,10	10	
50,52	—	—	—	0	0	0	50,532	1			Tb 44 (2), Dy 54 (2)
51,35	—	4	5	5	5	5	51,343	5	51,40	3	
67,09	—	—	1	1	2	1	67,085	3?			
69,01	—	—	—	0	0	0	69,001	1?			
72,31	—	0	1	2	—	2	72,295	2	72,27	1 +	
74,37	—	0	0	1	2	1	74,346	2	74,32	1 +	
75,65	—	—	—	0	0	0	75,650	1			Dy 58 (1)
91,23	—	0	1	1	2	1	91,217	3			Dy 14 (1)
4300,53	—	—	2	1	2	1	4300,526	3	4300,53	1	Dy 55 (1)
02,45	—	6	8	8	6	10	02,431	5	02,45	4	
09,81	3	9	9	10	8	8	09,784	6	09,81	20	
16,48	—	0	1	2	2	1	16,472	2	16,48	1	
22,54	—	1	2	2	2	1	22,474	2	22,50	1 +	dp oder br?
24,76	—	—	—	—	0	0	24,765	1			
30,94	—	3	3	2	4	4	30,945	3?	30,97	1	
37,45	—	—	1	1	2	1	37,476	2	37,44	1 +	

λ	Eberhard J Dy—Ho—Y 47	51	53	57	63	Y—Er 9	Kayser λ	Kayser J	Exner und Haschek λ	Exner und Haschek J	Bemerkungen
4344,81	—	1	3	2	2	2	4344,812	3	4344,80	1	
46,30	—	—	—	0	0	0	46,323	2			
48,95	—	8	8	7	8	9	48,957	7	48,93	4	
52,49	—	1	2	2	2	2	52,499	2	52,52	1 +	
52,84	—	2	4	3	3	2	—	—	52,89	1 +	
57,89	—	3	4	3	5	4	57,876	4	57,92	1	
58,91	0	9	9	7	7	10	58,895	5	58,97	10	
66,20	—	3	3	2	3	3	66,204	3	66,20	1	Tb 18 (1), Dy 27 (2)
71,15	—	1	0	0	1	0	71,144	2			
71,60	—	—	0	0	0	0	71,621	1			
75,11	3	10	10	10	10	10	75,113	8	75,12	50	Dy 14 (1)
75,77	—	—	1	1	2	2	75,794	3	75,76	1	
79,50	—	0	2	2	3	2	79,499	4	79,46	1	
85,62	—	0	1	1	2	2	85,649	2	85,66	1	
87,90	—	3	4	3	3	3	87,908	3?	87,94	1	
94,17	—	0	2	1	2	1	94,184	2	94,23	1	Tb 20 (2)
94,82	—	—	1	1	2	1	94,840	3	94,86	1 +	
98,19	2	10	10	10	10	10	98,201	5	98,25	20	
4415,54	—	—	2	1	2	2	4415,552	2			
17,60	—	0	1	1	1	1	17,635	2	4417,60	1 +	
22,77	2	7	9	10	9	10	22,772	6	22,81	10	Dy 69 (1)
33,12	—	—	—	0	—	0	33,145	1?			?
36,30	—	0	0	0	0	1	36,321	2			dif. Tb 27 (5)
37,50	—	2	2	3	3	4	37,519	3	37,51	1	
43,81	—	1	4	4	4	4	43,834	4	43,85	2	
45,46	—	0	1	1	1	2	45,491	3	45,51	1 +	
46,79	—	2	4	5	4	4	46,805	4	46,83	2	
65,43	—	0	1	2	2	2	65,463	2	65,44	1 +	dif.
72,94	—	—	0	1	1	1	72,953	2			dif.
74,04	—	—	1	2	3	2	74,074	3	74,05	1	dif.
75,88	—	3	4	5	4	4	75,900	4	75,86	2	
77,11	—	4	5	6	4	5	77,140	4	77,10	2	
77,60	—	3	4	5	4	4	77,628	4	77,59	2	
79,15	—	—	0	0	0	0	79,184	2?			
84,61	—	0	1	1	1	2	84,621	2			dif. Dy 55 (1)
87,43	—	1	4	3	3	5	87,433	3	87,46	1	
87,65	—	2	7	6	6	6	87,683	4	87,62	2	
91,90	—	0	1	2	2	2	91,924	3	91,91	1	
92,57	—	0	0	1	2	1	92,592	2	92,58	1	
4506,12	—	—	7	6	7	10	4506,139	6	4506,11	3	Dy 20 (1 br)
13,73	—	1	1	2	2	2	13,764	3	13,74	1	
14,17	—	1	1	2	2	3	14,190	3	14,16	1	
22,19	—	0	0	1	1	0	22,242	2?	22,20	1	
27,40	0	8	8	7	7	9	27,430	5	27,41	5	
27,95	3	7	7	6	6	8	27,983	4	27,93	3	Dy 95 (3)

Aus diesen Tafeln ist zunächst ersichtlich, daß sowohl Kayser als auch ich selbst für die schwachen und mittleren Linien, welche allen Beobachtungsreihen gemeinsam sind, in den meisten Fällen wesentlich größere Intensitäten haben, als Exner und Haschek,

weiterhin daß Kayser wieder noch größere Intensitäten hat als ich. Es folgt daraus, daß offenbar Kayser die längsten Expositionszeiten, Exner und Haschek die kürzesten verwendet haben. Danach ist es aber auch nicht weiter auffällig, daß die Linienzahl der drei Untersuchungen so starke Unterschiede zeigt, denn die Linienzahl hängt nicht nur vom Element selbst ab, sondern ist zweifellos in gewisser Beziehung Funktion der Expositionszeit, der Lichtstärke des Spektrographen, der Empfindlichkeit der photographischen Platte, der Art der elektrischen Erregung, der Stromstärke usw.[4])

Weiterhin gehören die vielen Linien, welche sowohl Kayser als auch ich gemessen haben und die bei Exner und Haschek fehlen, doch mit Sicherheit dem Yttrium an, wie aus den Tabellen hervorgeht. Es sind keine Verunreinigungen, was man anfänglich vermuten konnte.

Von letzteren habe ich übrigens in den Tabellen von Kayser nur folgende wenige Linien mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit feststellen können:

3646,363 (2), 3654,796 (2), 3656,390 (2) gehören dem Gd an,
3645,567 (3) ist vielleicht eine der stärksten Dy-Linien.

Bei Kayser fehlen folgende Linien, die bei Exner und Haschek sowie bei mir vorkommen:

3587,89, 3776,69, 3787,32, 4171,88, 4236,11, 4352,84.

Die Linien 3128,85 (1), 3496,30 (1), 4338,44 (1) von Exner und Haschek sind dagegen weder bei Kayser noch bei mir vorhanden. Die Wellenlänge der letzten ist übrigens vielleicht nur durch einen Druckfehler verunstaltet, denn eine Linie 4337,44 (1) ist vorhanden.

Sieht man von den systematischen Intensitätsdifferenzen ab, welche in den verschiedenen Expositionszeiten ihre Ursache haben, so bleiben doch manchmal noch größere systematische Differenzen übrig, als man erwarten sollte. So z. B. hat die Fraktion Dy—Ho—Y 53 offenbar zu große Intensitäten im Verhältnis zu den beiden benachbarten Fraktionen, denn die Fraktionen sind nach steigendem Yttriumgehalt geordnet. Es ist nun aber zu bedenken, daß die Schätzung der Intensitäten gerade beim Spektrum des Yttriums den größten Schwierigkeiten begegnet, da die Intensitätsdifferenzen der Linien ganz außerordentlich große sind und schwächste Linien unvermittelt neben stärksten liegen. Die ganze Schätzung ist daher beim Yttrium viel stärker von der subjektiven Auffassung abhängig, als bei anderen Spektren.

Die Spektren der einzelnen Fraktionen sind von mir innerhalb eines Zeitraumes von 2 Jahren gemessen worden und auch nicht in der obigen Reihenfolge, ja überhaupt nicht einmal hintereinander, weil andere notwendige Arbeiten vorlagen. Daß bei diesen Verhältnissen Auffassungsdifferenzen, die zu einer abweichenden Intensitätsskala führen, vorkommen können, wie eine solche bei Dy—Ho—Y 53 vorliegt, ist daher nicht weiter auffällig, zumal von mir aufs strengste darauf geachtet wurde, daß die Beobachtungen ganz unabhängig voneinander geblieben sind.

Außer den systematischen Intensitätsdifferenzen kommen nun noch zwischen verschiedenen Beobachtern einzelne auffällige Differenzen vor. Als Beispiele seien erwähnt die Linie 3191,43, die von Kayser wesentlich stärker, und die Linie 3633,26, die von Kayser wesentlich schwächer, als bei den beiden anderen Beobachtern bezeichnet werden.

	Eberhard	Kayser	Exner
3173,17	3	4	1
79,55	5	5	2
91,43	1	4	—
95,74	7	7	3
3200,39	6	5	3

	Eberhard	Kayser	Exner
3621,09	9	5	3
28,84	8	7	4
3633,26	10	4	6

Solche Differenzen dürften kaum Irrtümer sein, sondern sie können tatsächlich bei verschiedenen Aufnahmen des Yttriums vorkommen. Es ist ja bekannt, wie sehr sich einerseits das Spektrum des Yttriums mit der Art der Leuchterregung ändert und andererseits wie große Unterschiede gerade beim Yttrium in den verschiedenen Teilen des Bogens vorkommen. Auf solche Ursachen sind wohl mit Sicherheit derartige einzelne Differenzen in den Intensitäten zu schieben.

Was schließlich die Genauigkeit meiner Wellenlängen anbelangt, so kann diese natürlich nicht mit der von Kayser erhaltenen konkurrieren. Bildet man für die einzelnen Linien die Differenzen Kayser-Eberhard, zeichnet sie als Ordinaten und die zugehörigen Wellenlängen als Abszissen in Millimeterpapier ein, so gibt die durch diese einzelnen Punkte hindurchgelegte mittlere Kurve den systematischen Unterschied der Messungen beider Beobachter, der einesteils von der Anwendung verschiedener Eisennormalen,[6]) andernteils von persönlichen Eigentümlichkeiten des Beobachters

herrührt. Nach Anbringung dieser systematischen Korrektion zeigen meine Wellenlängen eine im ganzen befriedigende Übereinstimmung mit denen von Kayser.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift, **IV.** 137—159. 1906.

2) Anhang zu den Abhandlungen der Kgl. Preuß. Akademie der Wissenschaften. **1903.**

3) Wellenlängen-Tabellen. Bogenspektren der Elemente. **1904.**

4) Die verschiedenen Spektren sind von mir unter möglichst gleichen Bedingungen, namentlich auch bei gleicher Expositionszeit aufgenommen worden.

5) Es sind die Wellenlängen des Eisenspektrums, das mir als Vergleichsspektrum diente, den Tabellen von Exner und Haschek entnommen worden. In den Tabellen Seite 247 sind unter der Überschrift „Bemerkungen" die den Yttriumlinien naheliegenden Linien benachbarter Elemente angeführt worden.

(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

Über optische Sensibilisierung und über die Lage des Empfindlichkeitsmaximums der Chlorsilbergelatine.

Von

J. M. Eder in Wien.

In der „Photographischen Korrespondenz" 1908, S. 531 wies ich gelegentlich einer Besprechung der Dissertation von Herrn Dr. Fritz Wentzel „Über Sensibilisation der Chlorsilbergelatine" darauf hin, daß das Empfindlichkeitsmaximum des Chlorsilbers im Spektrum variabel ist, je nachdem man Glasprismen oder Gitterspektrographen verwendet. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt nämlich an der Grenze des äußeren sichtbaren Violett und beginnenden Ultraviolett. Da nun Glasprismen in dieser Region häufig merkliche Lichtabsorptionen zeigen, so verschiebt sich je nach der Natur der verwendeten Spektrographen das photographische Spektralbild.

Das Herr Dr. Wentzel in der „Zeitschrift für wissenschaftliche

Photographie" (1909, Bd. 7, S. 137) auf meine oben zitierte Notiz zurückkommt, so will ich sie zum Abdrucke bringen:

„Da die ersten Untersuchungen über die Kenntnis des Verhaltens der Chlorsilbergelatine gegen Farbensensibilisatoren von mir herrühren und ich mich auch später wiederholt mit diesem Thema befaßte, so will ich auf die Publikation näher eingehen.

Die Tatsache, daß die Chlorsilbergelatine besser als Bromsilbergelatine der Sensibilisierung durch Farbstoffe zugänglich ist, beschrieb ich zuerst vor mehr als 20 Jahren („Photographische Korrespondenz" 1884, S. 89; Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie 1904, III. Teil, S. 17) und wies später mehrfach auf die photographische Wichtigkeit dieser Erscheinung hin.[1])

Während die relative quantitative Farbensensibilisierung bei Chlorsilber und Bromsilber bedeutende Unterschiede aufweist, ist jedoch der Ort der Sensibilisierung im Spektrum bei Verwendung identischer Sensibilisatoren ziemlich konstant.

Im Jahre 1901 (Sitzungsbericht der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Wien; Eder-Valenta, Beiträge, III. Teil, S. 126) stellte ich auf Grund meiner spektralanalytischen Untersuchungen den Satz auf: *„Die durch den betreffenden Farbstoff bewirkten Sensibilisierungsmaxima liegen bei kurzen Belichtungen sowohl bei Bromsilber- als Chlorsilbergelatine in der Regel annähernd an derselben Stelle, sind mitunter gegeneinander etwas verschoben" (z. B. um 1 bis 6 Angströmsche Einheiten).*

Damals hatte ich diese Sensibilisierungsregel für Chlorsilbergelatine unter Benutzung der Farbstoffe Eosin, Erythrosin, Rose bengal, Fluoresceïn, Monobromfluoresceïn, ferner mit gelben Farbstoffen aufgestellt, was auch Wentzel zitiert; aber ich habe auch zuerst aufmerksam gemacht, daß Rhodamin, Cyanin und die Isocyanine und viele Farbstoffe dieser Sensibilisierungsregel gehorchen, diese somit eine ziemlich allgemeine Gültigkeit hat.[1])

Wentzel untersuchte später bei seiner Arbeit gleichfalls die Fluoresceïnfarbstoffe (Eosin usw.), Cyanin, die Isocyanine (Äthylrot), zieht auch andere bisher für Chlorsilbergelatine nicht versuchte Sensibilisatoren (Dicyanin, Pinaverdol u. a.) in den Kreis seiner

[1]) Photographische Korrespondenz 1884, S. 143 u. 280. — Jahrbuch für Photographie 1902, S. 525. — Eder-Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, S. 134, III, S. 17, 52, 56.

Untersuchungen und belegt seine Arbeiten mit zahlreichen Schwärzungskurven.

Wentzel faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen:

„Chlorsilbergelatine ist der Sensibilisierung durch Farbstoffe leichter zugänglich als Bromsilbergelatine. Die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe deckt sich beim Chlorsilber mit der beim Bromsilber bekannten in bezug auf ihre ungefähre Ausdehnung und Zahl der Maxima und Minima."

Die Spektrumphotographien machte Wentzel mit einem Glasprismenapparat und fand das Maximum der Eigenempfindlichkeit sowohl der gereiften als ungereiften Chlorsilbergelatine bei $\lambda = 395\ \mu\mu$. Es sei erwähnt, daß ich das Empfindlichkeitsmaximum je nach der verwendeten Glassorte stark variabel fand, und zwar bei einem Glasprismen-Spektroskop gegen H und K, d. i. $\lambda = 396$ bis $393\ \mu\mu$. Untersuchungen der Chlorsilbergelatine mit dem normalen Gitterspektrographen fehlen bei Wentzel; da jedoch von mir das wahre Empfindlichkeitsmaximum des Chlorsilbers gegen das typische Spektrum als bei $\lambda = 380$ liegend festgestellt worden war (Beiträge S. 133), so ist die Ausfüllung dieser Lücke schon vorweggenommen.

Ferner zeigt der Vergleich der Wentzelschen Befunde mit den von mir gefundenen und aufgestellten Regeln über sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilbergelatine, daß die ersteren im wesentlichen nichts Neues bringen.

Trotzdem ist die fleißige Arbeit eine willkommene Durcharbeitung der Sensibilisierungsphänomene der Chlorsilbergelatine und eine neuerliche Bestätigung der von mir aufgestellten Sätze."

Dr. Wentzel will nun in seinem „Nachtrag zu seiner Abhandlung (Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1909, S. 137) den Beweis erbringen, daß seine „vollkommen farblosen Flint-Glasprismen" in diesem Bezirke keine „selektive Absorption" besaßen, welche eine solche Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums herbeiführen könnten. Er führte seine Experimente mit einem Auerbrenner (mit Glaszylinder!) in einem Gitter (wohl ein Abklatschgitter?) aus und konnte keine Absorption des Flintglases nachweisen. Seine Versuchsanordnung ist aber ungeeignet. Hätte Dr. Wentzel alles überflüssige Glas beiseite gelassen und das Sonnenspektrum auf Chlorsilbergelatine einmal im Glas-, dann im Quarz-, und schließlich mit einem konkaven Spiegelgitter untersucht (was mein eigener Arbeitsgang war), so hätte er andere Resultate bekommen. Er hätte dann auch den Einfluß der Absorption von Leichtflintglasprismen finden können,

welche ihm bei seiner Versuchsanordnung entgehen mußten. Mein Original-Rowland-Konkavgitter zeigt keine Anomalien in der Helligkeitsverteilung des Spektrums, welche Dr. Wentzel vermutet. Dieser Einwand fällt aber auch deshalb weg, weil ja auch die Aufnahmen mittels meines großen Quarzspektrographen (mit Linsen von 1 m Fokus) die Lage des Empfindlichkeitsmaximums an etwas anderer Stelle zeigen, als solche mit Leichtflintprismen.

Die Experimente Wentzels haben also die Frage keineswegs „zur definitiven Entscheidung“ gebracht.

Referate.

Bücherbesprechungen.

B. Szilard. Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie. 42 S. Th. Steinkopff, Dresden 1908.

Wenn auch der Inhalt dieser Monographie in keinem engen Zusammenhang mit photographischen Fragen steht, wollen wir doch, nachdem wir in den Referaten in Heft 6 auf die Bedeutung der Kolloidchemie für die Photographie hingewiesen haben, die sehr interessanten Ergebnisse, zu denen der Verf. bei seinen sorgfältigen Untersuchungen gelangt ist, unseren Lesern zu eingehender Berücksichtigung empfehlen. Von den schönen Resultaten sei nur hervorgehoben, daß es dem Verf. gelungen ist, isomere Formen von Kolloiden herzustellen.

Karl Schaum.

Kongreß.

Ein Internationaler Kongreß für angewandte Photographie wird in Dresden vom 11.—15. Juli 1909 stattfinden. Eine größere Anzahl zusammenfassender Vorträge aus den verschiedensten Gebieten der angewandten Photographie sind bereits angemeldet. Den Besuchern des Kongresses werden durch den Verkehrsausschuß der Internationalen Photographischen Ausstellung mannigfache Bequemlichkeiten zu Teil werden.

Auskunft in allen Angelegenheiten des Kongresses erteilt der Schriftführer des Dresdner Arbeitsausschusses, Dr. H. Weisz, Dresden, Winckelmannstraße 27.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 8.

Absorption und Diffusion des Lichtes in der entwickelten photographischen Platte, nach Messungen mit dem Martensschen Polarisationsphotometer.

Von

André Callier.

(Mit 8 Figuren.)

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

I. Historische Übersicht.

Abney war anscheinend der erste, der sich davon Rechenschaft gegeben hat, daß die entwickelte photographische Platte das auffallende Licht nicht nur absorbiert, sondern auch einen großen Teil davon diffus macht.[1])

Chapman Jones hat sich gleichfalls mit der Frage beschäftigt und die Bedeutung der Diffusion betont.[2])

Martens hat die Frage ebenfalls, bereits im Jahre 1902, studiert, nur hat er seine Untersuchungen nicht veröffentlicht. Er hat sie indessen Müller mitgeteilt, der sie in seiner Inauguraldissertation erwähnt.[3])

Schließlich haben Mees und Sheppard die Erscheinung untersucht, sind aber hinsichtlich der Bedeutung der Diffusion zu einem mehr negativen Schlusse gelangt.[4]) Wir werden weiter unten darauf zurückkommen, und zwar im Zusammenhange mit den Folgerungen, die sich aus der Auffassung so kompetenter Forscher ergeben.

Die Frage war also keineswegs gelöst. Auf Anraten des Herrn Professor Martens habe ich deshalb eine systematische Durchforschung des Phänomens unternommen.

II. Definitionen.

Der besseren Übersicht halber stelle ich hier einige der Ausdrücke zusammen, die wir beständig gebrauchen werden.

Es sei $\mathfrak{J}$ die Lichtmenge, welche in die Gelatineschicht eindringt; $\mathfrak{J}'$ die aus dieser Schicht austretende Lichtmenge.

Das Verhältnis

$$T = \frac{\mathfrak{J}'}{\mathfrak{J}}$$

ist die Durchlässigkeit (Transparenz).

Der reziproke Wert

$$O = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{J}'}$$

ist die Undurchlässigkeit (Opacität).

Setzen wir die in die Schicht eintretende Lichtmenge gleich der Einheit, so wird:

$$O = \frac{1}{\mathfrak{J}'}$$

und die Dichte, die der Logarithmus der Undurchlässigkeit ist, wird:

$$D = -\log \mathfrak{J}'.$$

Wählen wir als Lichteinheit nicht das in die Platte eintretende Licht, sondern die Lichtmenge, die an einer nicht belichteten, aber entwickelten Stelle aus dem Negativ austritt, so erhalten wir einen anderen Wert für die Dichte.

Die erstere nennen wir absolute Dichte (oder Dichte mit Einrechnung des Schleiers) und bezeichnen sie mit D.

Die zweite nennen wir relative Dichte (oder Dichte ohne Einrechnung des Schleiers) und bezeichnen sie mit d.

Die in parallelem Lichte gemessenen Dichten d wollen wir mit $d^{\parallel}$ bezeichnen, die in diffusem Lichte gemessenen mit $d^{\#}$.

Wo nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird, habe ich bei den Messungen von $d^{\#}$ das Negativ so angeordnet, daß die Schichtseite mit der Quelle der diffusen Strahlung in Berührung war. Diese Anordnungsweise bezeichne ich in den Tabellen als „umgekehrte Platte“.

L ist die Belichtung, die auf ein bestimmtes Gebiet der Platte gewirkt hat.

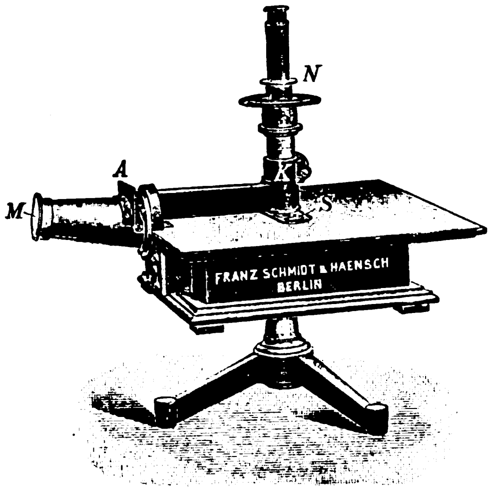
N ist die Anzahl der ausgeführten Messungen.

E ist der wahrscheinliche Fehler.

Q ist das Verhältnis $\frac{d^{\parallel}}{d^{\#}}$.

III. Das Meſsverfahren.

Das Instrument, das ich bei den Messungen der Dichte in der vorliegenden Arbeit benutzt habe, ist das Polarisationsphotometer von Martens, das von der Firma Franz Schmidt und Haensch in einer für die Untersuchung photographischer Dichten besonders geeigneten Form ausgeführt wird (siehe Figur 1). Dieser Apparat gestattet, die Messungen in diffusem Lichte auszuführen. Zu diesem Zwecke braucht man nur ein Opalglas S zwischen die Lichtquelle



Figur 1.

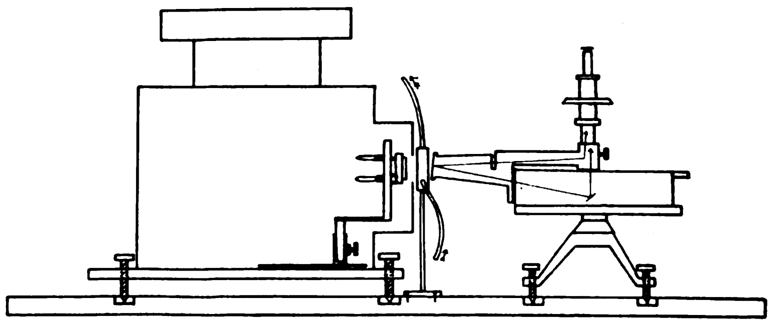
und die zu untersuchende Platte so einzuschalten, daß sie mit dieser in Berührung ist. Diese Anordnung liefert eine fast vollkommen diffuse Beleuchtung und schließt infolgedessen jeden Lichtverlust durch stärkere Diffusion aus. Will man die Messungen in merklich parallelem Lichte ausführen, so braucht man nur das Glas S fortzunehmen. Die Platte wird dann durch das von M kommende Strahlenbündel beleuchtet. M ist ein nahe einer Lichtquelle angeordnetes Opalglas. Genau genommen liefert diese Anordnung keine strenge Parallelität; sie hat indessen den sehr großen Vorteil, einen sich stets gleichbleibenden Grad von Parallelität zu liefern. Diese Bedingung wird von den meisten anderen für die Messung photographischer Dichten empfohlenen Photometern[5]) nicht erfüllt.

Die Verwendungsweise des Photometers ist von Martens[6]) be-

schrieben worden. Durch langen Gebrauch des Instrumentes habe ich indessen die Zweckmäßigkeit einiger Kunstgriffe erkannt, die ich hier ausführlich schildern will:

Bei Messungen in parallelem Lichte muß man das Opalglas *M* immer am Apparate lassen. Bei Messungen in diffusem Lichte ersetzt man es besser durch den Mattglasstopfen, der viel mehr Licht hindurchläßt. Nur ist es in diesem Falle durchaus unerläßlich, daß die Lichtquelle eine absolut feste Stellung gegenüber dem Photometer inne hat. Außerdem muß die Lichtquelle möglichst intensiv sein, dabei aber vollkommen beständig. Am besten eignet sich die Nernstlampe für Projektionszwecke, altes Modell mit drei gekreuzten Stäbchen.

Figur 2 zeigt die ganze Versuchsanordnung: Die Lampe steht in einer gewöhnlichen Vergrößerungslaterne, deren Vorderteil und



Figur 2.

Kondensator abgenommen worden sind. Die Vorderseite muß bis auf eine zentrale Öffnung von 4—5 cm Durchmesser vor dem Brenner vollkommen geschlossen sein. Die Laterne ist mit drei Stellschrauben versehen. Das Photometer muß gleichfalls mit Stellschrauben versehen sein.[7]) Laterne und Photometer stehen auf einem großen Grundbrett, auf dem kleine Fußplatten aus Kupfer zur Aufnahme der Spitzen der Stellschrauben beider Apparate in fester Lage angebracht sind. Auf diese Weise wird es möglich, Lichtquelle und Photometer in unveränderliche Stellung zueinander zu bringen, und das ist ein wesentlicher Punkt. Die ganze Anordnung muß so getroffen werden, daß der Nernstkörper von dem Opalglas *M* höchstens 4 cm Abstand hat, damit man eine möglichst intensive Beleuchtung erzielt.[8])

Schließlich muß man zwischen Laterne und Photometer einen Trog aus parallelen Glasplatten aufstellen, in dem ein sehr schneller Strom destillierten Wassers fließt, um die Wärmestrahlen zu absorbieren, deren Intensität das Photometer beschädigen würde. Die Zirkulation des destillierten Wassers wird durch eine kleine Zentrifugalpumpe[9]) bewirkt, welche ihrerseits mittels eines kleinen Dynamo von $^1/_{80}$ PS. betrieben wird. Die Pumpe schöpft das destillierte Wasser aus einem Behälter, der beständig durch fließendes Leitungswasser gekühlt wird.

Es versteht sich von selbst, daß die eigentlichen Messungen in vollkommen verdunkeltem Raume ausgeführt werden.

Ich erwähne schließlich noch einen wichtigen Punkt: Es empfiehlt sich, auf den Photometertisch ein **T**-förmiges Lineal von der Länge des Tisches zu legen, das in halbe Millimeter geteilt ist. Läßt man die zu untersuchende Platte an diesem Lineal entlang gleiten, so kann man erforderlichen Falles ein bestimmtes Gebiet wiederfinden.

IV. Dichte in diffusem und in parallelem Licht.

Die Werte, welche man nach den beiden Meßmethoden erhält, sind völlig verschieden, wie aus den Kurven in Figur 3 und den zugehörigen Werten der Tabelle 1 hervorgeht.

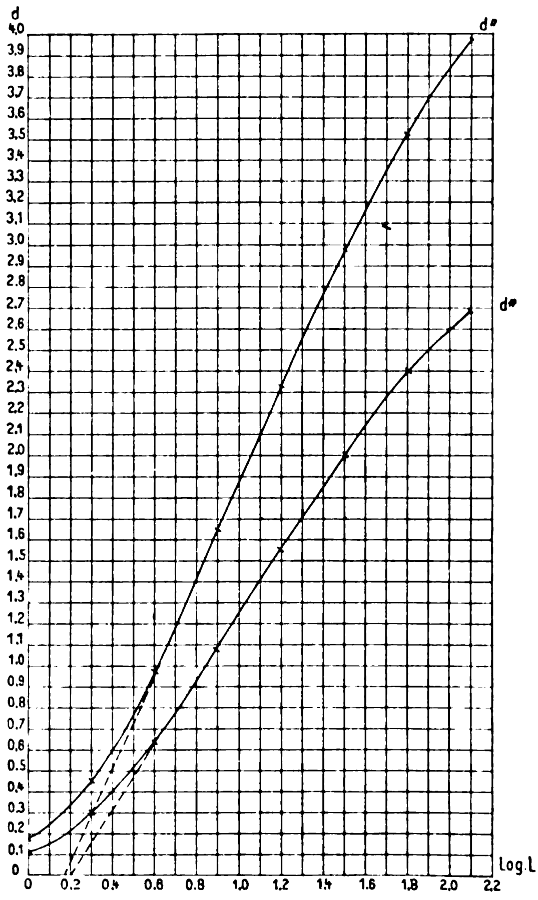
Diese Kurven geben die Werte von $d^{\|}$ und $d^{\#}$ für einen und denselben in einem Sensitometer exponierten Plattenstreifen wieder. Die Logarithmen der Belichtung sind als Abszissen, die zugehörigen Dichten als Ordinaten aufgetragen.

Tabelle 1.

L	Paralleles Licht					Diffuses Licht				
	$d^{\|}$	N	E_N	$E_N\,^0/_0$	$E_1\,^0/_0$	$d^{\#}$	N	E_N	$E_N\,^0/_0$	$E_1\,^0/_0$
0	0,198	64	0,0007	0,36	2,90	0,119	16	0,0005	0,42	1,68
0,3	0,479	32	0,0007	0,15	0,83	0,296	16	0,0004	0,14	0,56
0,6	0,984	16	0,0009	0,09	0,36	0,628	16	0,0005	0,08	0,32
0,9	1,653	16	0,0008	0,05	0,19	1,072	16	0,0005	0,05	0,20
1,2	2,333	16	0,0008	0,03	0,14	1,544	16	0,0005	0,03	0,12
1,5	2,983	16	0,0020	0,07	0,27	2,011	16	0,0008	0,04	0,16
1,8	3,524	16	0,0019	0,054	0,21	2,404	16	0,0007	0,03	0,12
2,1	3,968	16	0,0018	0,046	0,18	2,693	32	0,0022	0,08	0,46

L = Logarithmus der Belichtung. $d^{\|}$ = Dichte in parallelem Licht.
$d^{\#}$ = Dichte in diffusem Licht. N = Anzahl der Messungen.
E = Wahrscheinlicher Fehler.

Die Tabelle enthält außer den erhaltenen Werten für die Dichte auch den wahrscheinlichen Fehler, der den Messungen anhaftet[10]). Bei der Fehlerberechnung ist angenommen worden, daß die Ablesefehler gegenüber den Messungsfehlern vernachlässigt werden können. Der wahrscheinliche Fehler, der die Bestimmung von $\mathcal{J}$ berührt,



Figur 3.

ist systematisch zu dem $\mathcal{J}'$ betreffenden hinzugefügt worden, und wo es erforderlich wurde, einen Vergleichspunkt zur Bestimmung großer Dichten zu haben (durch Einschieben einer verschleierten Platte in den Spalt A des Photometers, vgl. Figur 1), wurden die neuen Fehler auch noch zu den übrigen hinzugefügt. Die erhaltenen Ergebnisse sind indessen befriedigend und zeigen, daß das

Martenssche Photometer ein Instrument ist, das die Ausführung von Dichtemessungen mit großer Genauigkeit gestattet.

Ich füge den vorstehenden Werten noch einige Messungsergebnisse bei, die mir Herr Martens während der Niederschrift dieser Arbeit mitgeteilt hat. Die Messungen sind mit verschiedenen Photometern ausgeführt worden, aber nach denselben Beleuchtungsprinzipien; sie liefern aber übereinstimmende Ergebnisse. Es ist somit klar, daß sie von dem benutzten Instrument unabhängig sind.

Tabelle 2.

	$d_{\parallel}$					$d_{\#}$				
Platte	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Polarisationsphotometer (Müller) (1)	0,177	0,387	0,886	1,230	2,215	0,088	0,207	0,503	0,701	1,264
Polarisationsphotometer (Martens) (2)	0,182	0,386	0,883	1,157	2,144	0,102	0,218	0,500	0,686	1,301
König-Martenssches Spektrophotometer (Martens u. Stöckl)	0,181	0,425	0,883	1,277	2,346	0,096	0,215	0,490	0,674	1,146
Mittelwerte	0,180	0,400	0,884	1,221	2,235	0,095	0,213	0,498	0,687	1,237
Q						1,90	1,88	1,78	1,78	1,80

Die Anordnungen in den Fällen (1) und (2) sind ein wenig voneinander verschieden.

Mees und Sheppard haben bei ihren beachtenswerten Arbeiten über die Photochemie der photographischen Platte für die Dichtemessungen ein Hüfnersches Spektrophotometer Hilgerscher Konstruktion benutzt. Die englischen Forscher haben untersucht, ob bei Verwendung dieses Instruments ein Teil des diffus gemachten Lichtes für die photometrische Messung verloren ginge. Sie sind zu einem negativen Ergebnis gelangt. Es war daher interessant zu sehen, ob ihre Ergebnisse mit denen übereinstimmen, die man am Martenschen Photometer bei Messungen in diffussem Lichte erhält. Herr Mees hatte die Freundlichkeit, mir einen Sensitometerstreifen mit den Angaben der mit dem Hüfnerschen Spektrophotometer erhaltenen Werte für die Dichte zu übermitteln. Die Kurven in Figur 4 und die zugehörige Tabelle 3 zeigen die mit den beiden Instrumenten erhaltenen Ergebnisse.

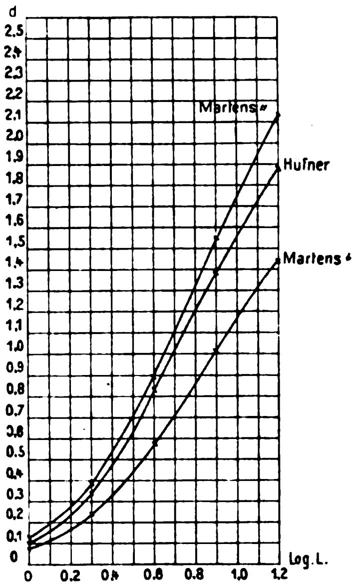
Es scheint allerdings, daß bei den Messungen mit dem Hüfnerschen Spektrophotometer ein Verlust durch Diffusion auftritt. Wenn der Verlust weniger stark ist als bei Messungen mit dem Martens-

schen Photometer in der Anordnung für Messungen in parallelem Licht, so kommt das vermutlich von dem in den beiden Fällen verschiedenen Grade der erreichten Parallelität her. — Es bleibt

Tabelle 3.

Martens Licht ‖	Hüfner	Martens Licht ++ (Platte nicht umgekehrt)
0,127	0,100	0,081
0,338	0,348	0,246
0,895	0,844	0,580
1,542	1,387	1,015
2,146	1,893	1,440

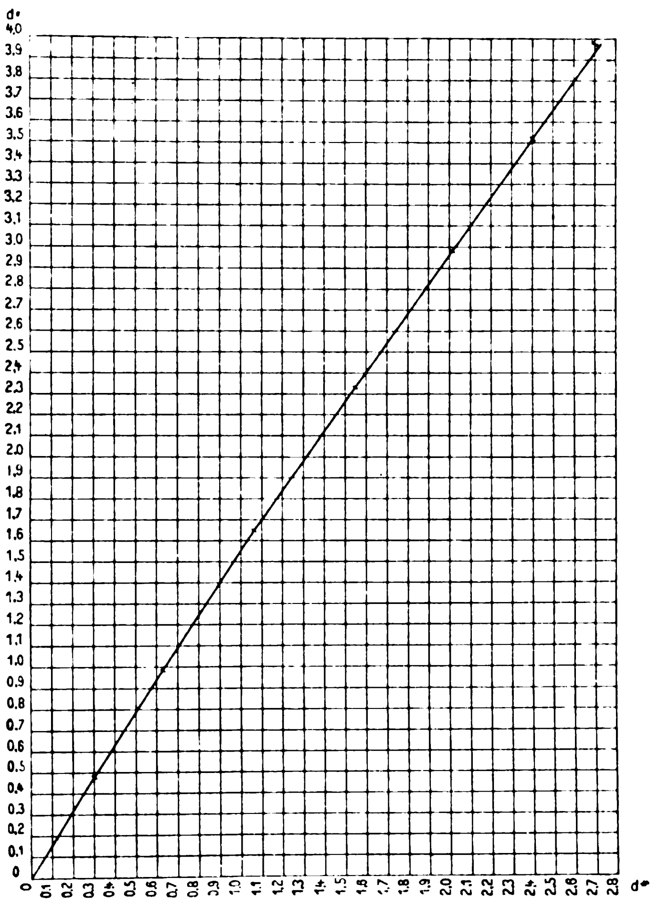
nun die Frage, weshalb Sheppard und Mees keinen merklichen Lichtverlust durch Diffusion gefunden haben. Die einfachste Erklärung ist folgende: Das Lichtbündel, das sie zur Beleuchtung mit



Figur 4.

parallelem Licht benutzt haben, war vermutlich ziemlich stark divergent. Dadurch erklären sich die gefundenen Werte, die zwischen denen der beiden mit dem Martensschen Photometer erhaltenen Messungsreihen liegen. Wenn andererseits bei Beleuchtung mit

diffusem Licht eine gewisse Entfernung zwischen dem zerstreuenden Medium und der Platte vorhanden war, so folgte daraus eine mehr oder minder parallele Beleuchtung, welche dieselben Werte wie im ersteren Falle liefern konnte.



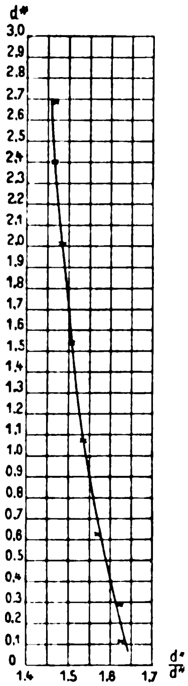
Figur 5.

Studiert man die Werte für $d^{\shortparallel}$ und $d^{\#}$ in Tabelle 1 aufmerksam, so gelangt man zu recht interessanten theoretischen Betrachtungen.

Betrachtet man die Kurve der Figur 5, die man erhält, wenn man die Werte für $d^{\#}$ als Abszissen und die für $d^{\shortparallel}$ als Ordinaten aufträgt, so bemerkt man, daß diese Kurve nicht mit einer Geraden zusammenfällt.

Der Grund dafür ist, daß der Silberniederschlag als zerstreuendes Medium wirkt. Betrachtet man die Schicht als gebildet aus einer unendlichen Reihe von äußerst dünnen Elementarschichten, so ist es klar, daß die Elementarschichten, die dem einfallenden Lichte zugekehrt liegen, das Lichtbündel ein wenig zerstreuen, und daß die folgenden Schichten von teilweise zerstreutem Lichte beleuchtet werden. (Mit anderen Worten: Das Beersche Gesetz, das eine feste Beziehung zwischen der Schichtdicke und dem Extinktionskoeffizienten aufstellt, gilt nicht für zerstreuende Medien.)

Die Erscheinung ist noch auffallender, wenn man als Abszissen die Werte für $\frac{d^{\shortparallel}}{d^{\#}}$ und als Ordinaten die Werte für $d^{\#}$ aufträgt. In diesem Falle müßte die Kurve, falls die zerstreute Lichtmenge beispielsweise der Dichte $d^{\shortparallel}$ proportional wäre,[11]) eine zur y-Achse parallele Gerade werden. Figur 6 zeigt, daß die Kurve gegen die x-Achse geneigt und nicht einmal eine Gerade ist.



Figur 6.

Tabelle 4.

$d^{\#}$	$Q = \frac{d^{\shortparallel}}{d^{\#}}$
0,119	1,622
0,296	1,618
0,628	1,567
1,072	1,542
1,544	1,511
2,011	1,483
2,404	1,466
2,693	1,473

Man findet indessen, daß die Abweichung zwischen den äußersten Werten von $Q = \frac{d^{\shortparallel}}{d^{\#}}$ nicht beträchtlich ist.[12])

Nimmt man als mittleren Wert den Wert von Q für $d^{\#} = 1$, also genau den entsprechenden Wert von $d^{\shortparallel}$, so kann man als Näherungsformel ansetzen:

$$d^{\shortparallel} = Q \cdot d^{\#},$$

oder auch:

$$\left(\frac{J}{J'}\right)_{\shortparallel} = \left(\frac{J}{J'}\right)_{\#}^{Q}.$$

V. Der Wert von Q für verschiedene Emulsionen.

Zahlreiche Messungen an einer ziemlich großen Reihe von Platten verschiedener Emulsion zeigen, daß der mittlere Wert von Q in enger Beziehung zur Korngröße steht.

Ich teile hier die Werte von Q für verschiedene Emulsionen mit:

Wratten and Wainwright, Ordinary	1,54
„ „ „ Verichrome	1,68
„ „ „ Verichrome, geschleiert	1,52
„ „ „ Verichrome, verstärkt	1,87
Jougla, Extra rapide	1,67
Ilford, Lantern-Plate	1,45
Agfa, Diapositivplatte	1,35
Platte aus Gelatine und filtrierter chinesischer Tusche	
Nach dem Pinatypieverfahren erhaltene Platte	1
Platte für Lippmann-Photographie von Dr. Lehmann[13]	

(Bei den drei letztgenannten Platten liegen die Unterschiede zwischen den Werten von $d^{\parallel}$ und $d^{\#}$ unterhalb der Messungsfehler.)

Man sieht, daß, wie zu erwarten stand, Q mit der Korngröße zunimmt.

VI. Einfluſs der Diffusion auf die Gestalt der charakteristischen Kurve.

Aus den oben angestellten Betrachtungen folgt, daß die für die Platte charakteristischen Kurven, die man nach den beiden Meßverfahren erhält, nicht geometrisch ähnlich sind. Die eine dieser Kurven ist gegen die andere deformiert, und der einer Geraden vergleichbare Teil muß in der Kurve für $d^{\#}$ länger sein (vgl. Figur 3). Daraus folgt, daß die Trägheit, der Wert, der durch den Schnittpunkt der Verlängerung des geradlinigen Kurvenstückes mit der x-Achse bestimmt wird, verschieden sein muß, je nachdem, ob man in parallelem oder in diffusem Licht arbeitet.[14]

Des weiteren wirkt der Schleier, der auf dem zur Ausführung der Empfindlichkeitsmessung dienenden Sensitometerstreifen vorhanden sein kann, wie ein zerstreuendes Medium. Führt man die Messungen in parallelem Lichte aus, so muß er die Trägheit verändern, eine Erscheinung, die übrigens Mees und Sheppard experimentell festgestellt haben.

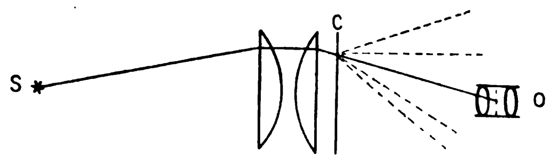
Jeder Einfluß des Entwicklers auf die Korngröße des reduzierten Silbers muß in derselben Weise wirken.

Wir kommen also zu dem Schlusse, daß alle Untersuchungen über die Gesetze, welche die Wirkung des Lichtes auf die photographische Platte beherrschen, auf Messungen der Dichte in diffusem Lichte beruhen müssen.

VII. Praktische Anwendungen. Kontaktdrucke und Vergrößerungen.

Es ist oft bemerkt worden, daß die Drucke, die man erhält, wenn man mit der Laterne vergrößert, schärfere Kontraste aufweisen als die Kontaktdrucke.

Die Erscheinung schien befremdlich; sie wird aber durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit völlig aufgeklärt. Man braucht nur an die Zerstreuung des Lichtbündels durch die Platte bei der Vergrößerung zu denken (vgl. Figur 7). Die von der Lichtquelle *S*



Figur 7.

kommenden Strahlen *SC* werden beim Durchgang durch die Platte *C* zerstreut, und nur ein Teil des aus der Platte austretenden Lichtes kann in das Objektiv eintreten. Da nun in den durchsichtigen Stellen der Platte der Verlust durch Diffusion Null oder nahezu Null ist, so kann man daraus folgern, daß die Kontraste verstärkt werden müssen.

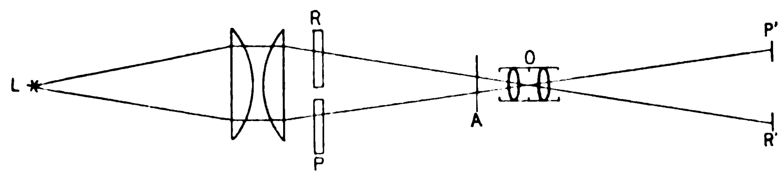
Es versteht sich natürlich von selbst, daß bei Kontaktdrucken das zerstreute Licht nicht verloren geht.[15])

Mit anderen Worten: Wenn beispielsweise Lichtmengen von 1 bis 100 erforderlich sind, um auf einem photographischen Papier alle Werte vom reinen Weiß bis zum tiefsten Schwarz hervorzubringen, so ist der nutzbare Teil der Platte das Gebiet, in dem sich die äußersten Werte der Dichte um 2,0 voneinander unterscheiden. Betrachten wir das Diagramm in Figur 3, so sehen wir, daß in der uns interessierenden Platte der nutzbare Teil Belichtungen von 1 bis 23,5 für Kontaktdruck, und nur von 1 bis 7,9 für Ver-

größerung umfaßt. Es wird nur ein kleines Gebiet der Platte wiedergegeben. Die stärksten und die schwächsten Dichten erzeugen weder ein helleres Weiß noch ein tieferes Schwarz. Die Vergrößerung ist härter als der Kontaktdruck.

Das einzige Verfahren, das Vergrößerungen zu erhalten gestattet, welche eine entsprechende Abstufung besitzen wie die Kontaktdrucke, besteht darin, die Platte durch ein Opalglas und ohne Kondensator zu beleuchten.

Es bleibt nun die Frage, ob der Grad von Parallelität, den man im Martensschen Photometer erreicht, dem in der Vergrößerungslaterne zur Verwendung gelangenden entspricht. Um diese Frage zu lösen, brauchte ich nur in eine Projektionslampe gleichzeitig einen Sensitometerstreifen, dessen Dichten in parallelem Lichte gemessen sind, und eine Reihe neutraler Gläser von gleichfalls bekannter wachsender Undurchlässigkeit einzubringen. Die neutralen Gläser haben nämlich kein merkliches Zerstreuungsvermögen; das heißt, der Unterschied zwischen $d^{\parallel}$ und $d^{\#}$ liegt unterhalb der Messungsfehler. Die gesamte Anordnung ist in Figur 8 dargestellt.



Figur 8.

Der Sensitometerstreifen und die neutralen Gläser hatten nur eine Größe von 6×10 cm und wurden daher durch den Kondensator von 13×18 cm gleichförmig beleuchtet. Die Lichtquelle war ein Azetylenbrenner *L*. Das Objektiv *O* war mit einem monochromatischen Grünfilter *A* ausgestattet, das wegen der leichten Färbung der neutralen Gläser erforderlich wurde. (Die Dichten dieser Gläser waren natürlich unter Vorschaltung desselben Filters vor das Okular des Photometers bestimmt worden.) Die neutralen Gläser *R* und der Sensitometerstreifen *P* wurden bei *R'* und *P'* auf eine photographische Platte projiziert. Die Dichten des so erhaltenen Bildes wurden mit dem Photometer gemessen. Da die Dichten der neutralen Gläser bekannt waren, so konnte ich die charakteristische Kurve für die neue Platte zeichnen und durch

graphische Interpolation die Dichten für die Abschnitte des Sensitometerstreifens ermitteln. — Die auf diese Weise gefundenen Werte stimmen (bis auf die der Methode anhaftenden Fehler) mit denen überein, welche das Martenssche Photometer bei Messungen in parallelem Lichte liefert. Ich gebe hier in Tabelle 5 die Werte wieder:

Tabelle 5.

d ‖ Photometrische Messungen	*d* ‖ Experimentelle Messungen
0,26	0,20
0,54	0,53
1,05	1,05
1,66	1,66
2,40	2,30
3,05	2,92 [16]

Aus dem Versuch ergibt sich die Folgerung, daß die im Photometer und in der Projektionslaterne erreichten Grade von Parallelität merklich übereinstimmen, und daß dieses Instrument unmittelbar, und ohne Korrektionsfaktor, zu Dichtebestimmungen an zu vergrößernden Platten benutzt werden kann. (Für das Hüfnersche Spektrophotometer würde das nicht gelten.)

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung gestatten noch, eine ganz bekannte Erscheinung aufzuklären, für die bisher noch keine Begründung gegeben worden ist. Es handelt sich um folgende Erscheinung:

Eine Platte verliert, wenn man sie lackiert, etwas von ihrer scheinbaren Undurchlässigkeit. Findet hier tatsächlich eine Veränderung statt, oder handelt es sich um eine Täuschung? Die folgende Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der Messungen an einer Platte vor und nach dem Lackieren.

Diese Werte zeigen, daß die Schwächung in parallelem Lichte vorhanden ist; bei Beleuchtung mit diffusem Licht ist sie Null, oder doch nahezu Null. [17]) Das Lackieren hat im großen Ganzen die Wirkung, die Zerstreuung an der Oberfläche der Schicht zu unterdrücken.

Wir beobachten weiter, daß die Zahlen in der Spalte 4 der Tabelle 6 merklich niedriger sind als die in der Spalte 3. Das ist sehr leicht erklärlich. Wenn wir nämlich die Platte so auf das

Opalglas legen, daß die Glasseite mit letzterem in Berührung ist, so findet noch ein Verlust durch Zerstreuung statt, denn die Schicht wird nicht von vollkommen zerstreutem Licht beleuchtet, und die Strahlen, deren Neigung den Winkel totaler Reflektion übersteigt, dringen nicht in die Platte ein.

Tabelle 6.

Paralleles Licht		Diffuses Licht			
		Vor dem Lackieren		Nach dem Lackieren	
Vor dem Lackieren	Nach dem Lackieren	Nicht umgekehrte Platte	Umgekehrte Platte	Nicht umgekehrte Platte	Umgekehrte Platte
0,260	0,230	0,146	0,133	0,131	0,133
0,645	0,583	0,355	0,334	0,331	0,332
1,218	1,122	0,663	0,636	0,635	0,634
1,885	1,766	1,036	1,008	1,006	1,002
2,602	2,476	1,451	1,433	1,411	1,416

Die Werte für die Dichte, die ich so erhalten habe, entsprechen den Verhältnissen, unter denen eine Platte reproduziert wird.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor Martens meinen allerherzlichsten Dank für seine mir erteilten Ratschläge ausdrücken. Ich möchte auch Herrn Dr. Kenneth Mees für die literarischen Hinweise und für die erwiesenen Gefälligkeiten danken.

Gent, Privatlaboratorium für photographische Untersuchungen.

Anmerkungen.

1) Abney, Journ. of the Soc. of Chem. Industry. Juli 1890.

2) Chapman Jones, Phot. Journ. 1898. — Congrès de Photographie de Lièges. 1905.

3) Ernst Müller, Diss. Berlin, 1903. S. 23. — Ann. d. Phys. (4). 1903.

4) Sheppard and Mees, Proc. Roy. Soc. **74.** 450. 1905.

5) Ich nenne hier beispielsweise das „Opacimètre comparateur" von Moupillard (vgl. Revue des Sciences Photographiques, 1906).

6) Martens, Photographische Correspondenz. 1901. S. 528. — Martens et Micheli, Arch. de Genève. Mai 1901.

7) Das gangbare Modell besitzt diese Vervollkommnung nicht.

8) Vielleicht könnte man auch die Bechsteinsche Beleuchtungsanordnung verwenden, die aus drei Nernstbrennern besteht, welche eine Hohlkugel aus Porzellan von innen beleuchten. (Franz Schmidt und Haensch.) Die Beleuchtung würde übrigens weniger intensiv werden.

9) Von Köhler in Leipzig nach den Angaben von Professor Luther gebaut.

10) Die für diesen Teil der Arbeit erforderlichen Angaben verdanke ich meinem Freunde, Herrn R. van Cauwenberghe, Assistenten am Elektrotechnischen Institute zu Danzig. Es freut mich, ihm für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank ausdrücken zu können.

11) Sheppard and Mees, a. a. O.

12) Das gleiche gilt für die Werte von $\dot{Q}$, die ich nach den von Herrn Martens mitgeteilten Messungsergebnissen berechnet habe.

13) Ich verdanke diese Platten der Freundlichkeit des Herrn Dr. Lehmann. Was die Platten von Wratten and Wainwright betrifft, so war diese Firma, die stets bereit ist, wissenschaftliche Untersuchungen zu fördern, so liebenswürdig, mir auf Spiegelglas gegossene Emulsionen zu liefern.

14) Die Bestimmung der Trägheit ist von allergrößter Bedeutung; scheint sie doch das genaueste Verfahren für die Messung der Empfindlichkeit der photographischen Emulsionen zu liefern.

15) Diese so einfache Erklärung hat nicht immer Zustimmung gefunden. Siehe hierzu: V. C. Driffield: The principles involved in enlarging. Brit. Journ. of Phot. November 1894. S. 714. — Hurter und Driffield haben sich offenbar nicht davon Rechenschaft gegeben, welche ungeheure Lichtmenge durch die photographische Platte zerstreut wird. Daraus erklärt sich ihr Streit mit Abney. Siehe hierzu: Journ. of the Soc. of Chem. Ind. Juli 1890.

16) Die geringen Abweichungen können herrühren:

a) von verschiedenem Grade erreichter Parallelität,
b) von Unregelmäßigkeiten in der Beleuchtung,
c) von unzureichender Monochromasie des Filters.

17) Die Unterschiede sind so gering, daß man fast auf Messungsfehler schließen könnte. Indessen sind die Werte in Spalte 6 sämtlich ein wenig kleiner als die in Spalte 4. Der Unterschied kann beruhen:

a) darauf, daß das Opalglas kein ideales zerstreuendes Medium ist,
b) darauf, daß das Opalglas die Platte nicht vollkommen berührt,
c) darauf, daß das Reflektionsvermögen der Platte sich durch das Lackieren verändert hat. Die Rolle, welche die Reflektion spielt, habe ich bei dieser Untersuchung ganz unberücksichtigt gelassen, und sie stellt daher einstweilen einen noch unaufgeklärten Punkt dar.

Photochemische Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

Fritz Weigert.

Bei der messenden Verfolgung des Verlaufs einer chemischen Reaktion ist die „Ordnung“, nach welcher der Vorgang stattfindet, zur Erkenntnis des Reaktionsmechanismus von großem Wert. Die Grundlage, auf der man Schlüsse zur Aufstellung einer Reaktionsgleichung ziehen kann, ist die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes nach Guldberg und Waage. Je nachdem ob die gemessene Reaktionsordnung mit den einfachsten stöchiometrischen Annahmen für den Vorgang in Einklang steht, oder eine andere ist, formuliert man den Ablauf der Reaktion durch eine einzige Gleichung oder man nimmt eine Reihe neben- und nacheinander verlaufender Vorgänge an.

Zu dieser Art der Behandlungsweise reaktionskinetischer Probleme ist man vollkommen berechtigt, sobald es sich um rein chemische Vorgänge handelt, welche sich in einem von der Außenwelt abgeschlossenen System abspielen, dessen Temperatur man sich durch beliebig große Wärmereservoire geregelt denken kann, so daß die Sätze der Thermodynamik anwendbar sind. Eine große Reihe von Beispielen hat die Fruchtbarkeit dieser Methode schon seit vielen Jahren dargetan. Die Richtung, in der sich der Vorgang abspielt, ist durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben, die Geschwindigkeit desselben ist jedoch von verschiedenen Faktoren abhängig, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Betrachten wir nun ein System, das sich, abgeschlossen von der Außenwelt unter vollständig bekannten Bedingungen umwandelt, so wird die Geschwindigkeit dieses Vorgangs bei Reproduktion derselben Bedingungen immer die gleiche sein. Wenn sie durch irgend eine von außen wirkende Energiequelle geändert wird, so ist das System dagegen empfindlich. Solche physikalische Energiequellen können Strahlungen irgend welcher Art oder elektrische Einflüsse sein. Eine Beeinflussung des normalen Ablaufes eines Vorgangs kann aber nur dadurch ermöglicht werden, daß ein Teil der von außen wirkenden Energie innerhalb des Systems in chemische Energie umgewandelt wird. Der quantitative Betrag der Veränderung gegen den erwähnten normalen Verlauf muß also unter allen Umständen in einer Beziehung zu den vom System absor-

bierten von außen zugeführten Energiemengen stehen. Diese Tatsachen gelten natürlich ganz allgemein für alle derartigen Vorgänge. Sie sind erst bei den photochemischen Prozessen etwas eingehender untersucht worden, bei denen die Normalbedingungen durch den Verlauf der Reaktion im Dunkeln gegeben sind.

Bei photochemischen Vorgängen ist demnach in erster Linie die Menge des von dem System absorbierten Lichtes ausschlaggebend. Da dieser Betrag in einem einfachen Verhältnis zu der Intensität des Lichtes innerhalb des Systems steht, so kann man auch die Lichtintensität mit dem lichtempfindlichen Vorgang in Beziehung bringen und die Betrachtung der Lichtreaktionen von einem „Intensitäts“- oder einem „Absorptions“-Standpunkt ist identisch. Vor kurzer Zeit ist nun von Winther[1]) in einer kritischen Betrachtung einiger photochemischer Reaktionen die „Intensitäts“- und „Absorptions“-Auffassung photochemischer Prozesse miteinander verglichen worden, wobei die erstere in dem bisher üblichen Sinne behandelt wurde, der von dem soeben erwähnten abweicht. Es ergab sich daraus, daß man den bekannten photochemischen Erscheinungen mit beiden Arten der Auffassung gerecht werden kann, so daß noch keine Entscheidung getroffen werden kann. Bei genauerer Betrachtung des leider immer noch sehr spärlichen experimentellen Materiales scheint es mir jedoch, daß die „Intensitäts“-Auffassung ohne besondere Hilfsannahmen nur in sehr wenigen Fällen mit der Erfahrung übereinstimmt, während die durch die Absorptionsauffassung ausgesprochene Proportionalität der chemischen Lichtwirkung mit der absorbierten Lichtmenge besonders in neuerer Zeit eine Reihe wichtiger experimenteller Stützen erhalten hat.

Die bisher übliche „Intensitäts“-Auffassung beruht auf der Hypothese von Nernst,[2]) daß die chemischen Reaktionen im Licht nach dem allgemeinen Schema verlaufen:

$$v = k\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} \ldots - k'\, c_1'^{n_1},\, c_2'^{n_1} \ldots \qquad (1)$$

daß jedoch die Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' sich der Lichtintensität proportional ändern. Die Veränderlichkeit der Lichtintensität von Punkt zu Punkt in dem absorbierenden System bedingt dann noch Komplikationen, die jedoch in geometrisch einfachen Reaktionsgefäßen rechnerisch zu berücksichtigen sind. Eine andere von Luther[3]) aufgestellte Hypothese sagt, daß alle photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen und

beide Annahmen kombiniert ergeben einen berechneten Reaktionsverlauf, der mit dem beobachteten bei den einzelnen untersuchten Prozessen übereinstimmt und der formal identisch ist mit dem Resultat der Absorptionsauffassung, welche ohne weitere Annahmen die Geschwindigkeit des gemessenen Vorgangs proportional der vom lichtempfindlichen System absorbierten Lichtmenge setzt.[4])

Abgesehen von der Tatsache, daß eine Theorie, welche nur einer Hypothese bedarf, um den Verlauf des Experiments zu erklären, einfacher ist als eine andere, bei der dieselben Übereinstimmungen erst durch zwei Hypothesen erreicht werden, existieren experimentelle Tatsachen, bei denen die „Intensitäts"-Auffassung gänzlich im Stich läßt.

Suchen wir zunächst nach Versuchen, welche die „Intensitäts"-auffassung nur mit einer Hypothese bestätigen, so finden wir fast nur die Versuche von Wittwer[5]) und von Wilderman.[6]) Die Einwirkung von Chlor auf Wasser und auf Kohlenoxyd würde im Dunkeln, auf Grund der Reaktionsgleichungen, nach der ersten Ordnung verlaufen und im Licht wurde tatsächlich ein monomolekularer Verlauf beobachtet. Andere von diesem Standpunkt aus betrachtete Reaktionen verlaufen jedoch nach den normalen stöchiometrischen Gleichungen nicht nach der ersten Ordnung: die Zersetzung des Jodwasserstoffs,[7]) die Addition von Chlor an Benzol,[8])[9]) die Polymerisation des Anthracens,[10]) die Bildung des Ozons aus Sauerstoff,[11]) seine Zersetzung,[11]) die Zersetzung des Ammoniaks,[11]) die Zersetzung des Schwefeltrioxyds[12]) und andere. Erst die Einführung der Hypothese, daß alle photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen, würde die Intensitätsauffassung beweisen oder umgekehrt, die Annahme der Intensitätsauffassung beweist, daß alle photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen. Beide Hypothesen sind nicht unabhängig voneinander zu prüfen und mit Recht betont Winther, daß die Entscheidung der Frage auf diesem Wege wohl ausgeschlossen erscheint.

Winther führt bei seinen Beispielen auch die von mir angegebene Formel für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons im sichtbaren Licht bei Gegenwart von Chlor[13]) zu gunsten der „Intensitäts"-Auffassung an. Dieselbe steht aber bei richtiger Betrachtung nur mit der Absorptionsauffassung in Einklang. Bei seiner Ableitung der theoretischen Formulierung für die Ozonzersetzung nimmt Winther die Geschwindigkeit unabhängig von

der Konzentration der Ozons an. Wir wollen dagegen das Vorgehen der anderen Autoren betrachten, die diese Betrachtung benutzten: Gros[14]) formulierte die „Intensitäts“-Auffassung zuerst, ohne jedoch seine Formel am experimentellen Material zu prüfen. Goldberg[15]) fand Übereinstimmung mit dem Versuch, und Luther und Weigert[4]) diskutierten sie, um zu dem Ergebnis zu gelangen, daß eine Übereinstimmung nur unter besonderen Annahmen zu erreichen war, und verließen sie dann zu Gunsten der einfacheren Absorptionsauffassung. In allen Fällen wurde jedoch bei dem Ansatz zunächst die Geschwindigkeitsformel nach dem Schema des Massenwirkungsgesetzes [Formel (1)] wie für rein chemische Reaktionen formuliert, wobei bei Berücksichtigung der Lichtschwächung durch Absorption nach Integration der Gleichungen die scheinbare niedrigere Reaktionsordnung sich ergab, die dann an dem Versuch geprüft wurde. Wenn man dies im Fall der Ozonzersetzung tun will, so muß man bedenken, daß eine endliche Anzahl (m)[16]) Ozonmoleküle reagieren und die Geschwindigkeit v daher proportional $(O_3)^m$ setzen; und wenn man dem Chlor versuchsweise eine chemische Wirkungsweise bei der Reaktion zuerteilt, z. B. nach Art der Übertragungskatalysen, so kann man allgemein annehmen, daß es mit der Potenz n in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht. Es ergibt sich dann die „Intensitäts“-Auffassung in der folgenden Form:

$$v = I_0 k \, O_3^{m} \, Cl_2^{n-1} \left(1 - e^{-Cl_2 \alpha}\right) \qquad (2)$$

(Hier bedeutet wie gewöhnlich I_0 die Lichtintensität an der Vorderfläche des Reaktionsgefäßes, k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Formel (1) und α den Extinktionskoeffizienten des Chlors.) Diese Formulierung steht nun in keiner Weise mit dem experimentellen Befund in Einklang, der eben die vollkommene Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Ozonkonzentration ergab, dagegen eine Proportionalität mit den von Chlor absorbierten Lichtmengen. Der Irrtum von Winther besteht darin, daß er bei der Aufstellung der Grundgleichung schon den neuen photochemischen Befund benutzt und das eigentlich absorbierende Chlor bei der chemischen Reaktion überhaupt nicht berücksichtigt. Wenn man beispielsweise bei der Formulierung der „Intensitäts“-Auffassung für die Polymerisation des Anthracens auf die analoge Weise verfahren würde, so müßte von Anfang an Anthracen mit der 0-ten Ordnung in die Grundgleichung (1) eingehen, wodurch sich natürlich bei der Integration ein unmögliches Resultat ergeben hätte.

Es scheint mir außerordentlich wichtig, daß man gerade bei der Betrachtung der katalytischen Lichtreaktionen sehr vorsichtig vorgeht, wenn man aus ihnen irgend welche Schlüsse auf die Kinetik photochemischer Reaktionen ziehen will. Abgesehen von der Chlorknallgasvereinigung in den Versuchen von Bunsen und Roscoe, bei der alle reagierenden Bestandteile immer in derselben Konzentration vorhanden sein müssen, so daß die zu untersuchenden Bedingungen keiner Variation fähig sind, scheint die Ozonzersetzung durch Licht bei Gegenwart von Chlor die einfachste katalytische Lichtreaktion zu sein, bei der durch die konstant bleibende Konzentration des lichtabsorbierenden Bestandteils die Verhältnisse besonders durchsichtig sind. Hier ergibt sich unter den immer zu Grunde zu legenden einfachen Annahmen der „Intensitäts"-Auffassung (selbst wenn man n [Gl. (2)] = 1 setzt)[17]) keine Übereinstimmung mit der Erfahrung, so daß der „Absorptions"-Auffassung, welche in ihrer einfachsten Gestalt besagt, daß die chemische Lichtwirkung proportional der absorbierten Lichtmenge ist, entschieden der Vorzug zu geben ist. Hierbei ist natürlich über den eigentlichen Mechanismus der Lichtreaktion nichts gesagt. Die Absorptionsauffassung steht in Einklang mit den Versuchen bei stark absorbierenden Substanzen (Anthracen nach Luther und Weigert, Chromsäure nach Goldberg, Chlor in hoher Konzentration nach Weigert usw.). Sie steht aber auch im Einklang mit den experimentellen Resultaten bei schwach oder in dünner Schicht absorbierenden Substanzen, da in diesen Fällen die Absorption des Lichtes proportional der Konzentration des absorbierenden Körpers verläuft, wodurch der scheinbar monomolekulare Verlauf erklärt ist (Jodwasserstoff nach Bodenstein, Chlor nach Wittwer, Wilderman, Goldberg usw., Sauerstoff, Ozon, Ammoniak nach Regener.

Durch die von mir vor einiger Zeit publizierten[18]) und experimentell bestätigten thermodynamischen Betrachtungen scheint das Problem der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit vereinfacht zu sein, da durch dieselben nicht die Mengenänderungen in dem System, sondern die Energieänderungen mit der eingestrahlten Lichtenergie in Beziehung gebracht werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß die chemisch umgewandelte Lichtenergie unabhängig von der Konzentration der reagierenden Bestandteile und unabhängig von den Versuchsbedingungen immer denselben Bruchteil der gesamten absorbierten Lichtenergie ausmacht.[19]) Wenn man den Proportionalitätsfaktor kennt, der durch einen einzelnen

Versuch zu ermitteln ist, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit unter allen verschiedenen Bedingungen berechnen. Durch diese Versuche wurde nachgewiesen, daß lediglich die absorbierte Lichtmenge und nicht die Lichtintensität die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion regelt und dadurch für die „Absorptions"-Auffassung eine neue Stütze geliefert. Das Massenwirkungsgesetz scheint demnach auf photochemische und die analogen im Anfang erwähnten Reaktionen nicht anwendbar zu sein und von einer „Ordnung" solcher Vorgänge in der üblichen Auffassung kann nicht gesprochen werden.

Die einfach proportionale Abhängigkeit irgend einer Erscheinung von der jeweils vorhandenen Konzentration eines Bestandteiles des Systems ist eine äußerst häufige Tatsache. Nur sehr selten ist man jedoch berechtigt aus diesem Zusammenhang einen Schluß auf den eigentlichen Reaktionsmechanismus zu ziehen und denselben als monomolekular im Sinne des Massenwirkungsgesetzes anzusprechen. Sehr häufig sind für denselben langsame Diffusionsverhältnisse maßgebend, bei den Erscheinungen des radioaktiven Zerfalls kommt die Wahrscheinlichkeitsrechnung in Betracht und bei den hier besprochenen photochemischen Vorgängen scheinen hauptsächlich optische Erscheinungen mitzusprechen.

Photochemische Reaktionsgeschwindigkeiten sind demnach in jedem Fall vollkommen anders zu behandeln, als reine chemische Reaktionsgeschwindigkeiten. Es ist jedesmal zu untersuchen, ob nur die Lichtabsorption oder außerdem noch andere Vorgänge, wie z. B. die Diffusion von Einfluß sind. Ganz besonders scheint es wichtig zu sein, einfache Vorgänge zur Auffindung der photochemischen Grundlagen heranzuziehen, um die eigentlichen chemischen Effekte, die das Licht hervorbringt, nicht unnötig zu verschleiern.

Anmerkungen.

1) Chr. Winther. Diese Zeitschrift. **7.** 66. 1909.
2) W. Nernst. Theoretische Chemie, V. Aufl. 765.
3) R. Luther. Zeitschr. f. Elektrochemie. **14.** 450. 1908.
4) R. Luther und F. Weigert. Zeitschr. f. phys. Chemie. **53.** 400. 1905.
5) Wittwer. Pogg. Ann. **94.** 589. 1855.

6) M. Wilderman. Zeitschr. f. phys. Chemie. **42.** 257. 1903.

7) M. Bodenstein. Zeitschr. f. phys. Chemie. **22.** 23. 1897. **61.** 447. 1908.

8) A. Slator. Zeitschr. f. phys. Chemie. **45.** 513. 1903.

9) E. Goldberg. Diese Zeitschrift. **4.** 95. 1906.

10) R. Luther und F. Weigert. Zeitschr. f. phys. Chemie. **51.** 297. **53.** 395. 1905.

11) E. Regener. Ann. d. Physik. **20.** 1033. 1906.

12) A. Coehn. Zeitschr. f. Elektrochemie. **13.** 545. 1907.

13) F. Weigert. Ibid. **14.** 450. 1908.

14) O. Gros. Zeitschr. f. phys. Chemie. **37.** 157. 1901.

15) E. Goldberg. Ibid. **41.** 1. 1902.

16) m ist höchstwahrscheinlich = 2.

17) Der von mir [18]) der Vollständigkeit wegen diskutierte Erklärungsversuch der Unabhängigkeit der photochemischen Ozonzersetzung von der Ozonkonzentration mittels verschieden schnellverlaufender Folgereaktionen ist in seinen einzelnen Teilen noch hypothetisch und kann nicht zur Stütze der „Intensitäts“-Auffassung dienen.

18) F. Weigert. Ibid. **63.** 458. 1908.

19) F. Weigert. Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. **42.** 850. 1783. 1909.

Berlin, Chemisches Institut der Universität,
April 1909.

(Eingegangen am 19. April 1909.)

Über die Flammenspektra einiger Metalloide.

Von

M. C. de Watteville.

(Mit einer Figur.)

(Übersetzt von H. Konen.)

Im folgenden gebe ich die Beschreibung einiger Spektra aus der Familie des Stickstoffs, die ich erhalten habe, indem ich die betreffenden Körper in passender Verdünnung den Gasen beimengte, die eine Flamme speisen. In den meisten Fällen habe ich mich dabei des wohlbekannten Zerstäubers von Gouy bedient, zugleich mit einer Leuchtgas-Luftflamme. Die Aufnahme der Spektra erfolgte mit einem Quarzspektrographen und Platten oder Films von

Lumière. Die Expositionszeit betrug 4—7 Stunden. Im übrigen waren die Apparate die gleichen, wie von mir Phil. Trans. 204, S. 146 f., 1904 beschrieben worden ist. Man findet an der angegebenen Stelle die weiteren Einzelheiten.

I. Stickstoff.

Zerstäubt man eine Lösung von Ammoniak in der einem Bunsenbrenner zugeführten Luft, so erhält man ein sehr ausgesprochenes Bandenspektrum, das mit dem von Eder[1]) beschriebenen identisch ist. Eder benutzte eine Sauerstoff-Wasserstoffflamme, der Ammoniak beigemengt wurde. Man findet die Wellenlängen des auftretenden Spektrums an der angegebenen Stelle. Ersetzt man nun die Ammoniaklösung durch eine Lösung von Ammoniumnitrat oder auch von Salpetersäure, so erhält man das gleiche Spektrum. Hieraus ist zu schließen, daß die fraglichen Banden nicht, wie bisher angenommen, dem Ammoniak zukommen.

II. Phosphor.

Zerstäubt man eine ziemlich konzentrierte Lösung von Phosphorsäure oder von Ammoniumphosphat in Wasser in einem Brenner, so erhält man ein sehr regelmäßig gebautes Spektrum, das aus Banden besteht, die sich in sechs Gruppen ordnen lassen. Diese sind bereits von Geuter[2]) im Bogen bemerkt worden und er hat auch schon in seiner schönen Arbeit über die Spektra des Phosphors die ungefähren Wellenlängen der einzelnen Bandenkanten gegeben. Es ist nun interessant, daß diese Banden, die im Bogen sehr schwach auftreten, allein in der Flamme zu sehen sind und daß die anderen, weniger brechbaren und im Bogen weit stärkeren Banden fehlen.

Ich lasse die Wellenlängen der Bandenkanten folgen. Die Zahlen sind bis auf ein oder zwei Zehntel A. E. richtig und beziehen sich auf die Kanten der nach Violett abschattierten Banden.

Erste und zweite Gruppe.

Diese beiden Bandengruppen superponieren sich den Banden des Wasserdampfes, von denen sie bei der kleinen benutzten Dis-

persion nicht zu trennen sind. Ihre Wellenlängen sind für die Grenzen nach der roten Seite hin ungefähr 2700 und 2635.

Dritte Gruppe	Vierte Gruppe	Fünfte Gruppe	Sechste Gruppe
2554,75	2477,90	2396,25	2320,65
2553,55	2476,50	2394,65	2319,05
2543,75	2468,15	2388,10	2313,60
2542,50	2466,80	2386,35	2311,95
2540,25	2463,60	2383,30	2308,40
2539,10	2462,70	2382,00	2306,90
			2305,15
2532,95	2454,45	2379,90	
2531,70	2453,30	2378,40	2301,60
			2300,20
2529,35		2375,20	2298,30
2527,90		2373,80	
			2294,65
2522,30		2371,80	2293,35
2520,60		2370,35	2292,00
2518,25		2367,15	2288,10
2517,00		2365,95	2286,75
2507,75		2359,15	2281,30
2506,55		2357,90	2280,35
		2351,35	
		2350,05	

Die relativen Intensitäten dieser Gruppen lassen sich angenähert durch die folgenden Zahlen ausdrücken:

Erste Gruppe . . .	2
Zweite Gruppe . . .	3
Dritte Gruppe . . .	9
Vierte Gruppe . . .	10
Fünfte Gruppe . . .	8
Sechste Gruppe . . .	2

Die Banden scheinen sehr regelmäßig gebaut zu sein, so daß sich vielleicht eine Untersuchung auf Gesetzmäßigkeiten in den Beziehungen der Schwingungszahlen lohnen würden, wenn sich die Messungen bei größerer Dispersion ausführen lassen.

III. Arsen.

Man kann das Flammenspektrum dieses Metalloids erhalten, wenn man entweder eine Auflösung von Arsen in Königswasser oder eine wässerige Lösung von arseniger Säure in dem Brenner

zerstäubt. Das Spektrum setzt sich aus den folgenden Linien zusammen. λ bedeutet die Wellenlänge, i die an den Photographien geschätzte Intensität.

λ	i	λ	i
2271,46	1	2456,61	30
2288,19	40	2492,98	40
2349,92	50	2745,09	30
2363,12	2	2780,30	40
2369,75	3	2860,54	10
2370,85	3	2898,83	6
2381,28	10	3032,96	5
2437,30	10		

Es besteht eine offenbare Ähnlichkeit zwischen dem Bogenspektrum des Arsens und diesem Flammenspektrum.

Zu den angeführten Linien kommen in der Flamme noch vier ähnlich gebaute und nach Violett abschattierte Gruppen von Banden. Ich lasse die Wellenlängen der nach dem Rot zu gelegenen Bandenkanten folgen. Sie sind mindestens auf eine halbe A. E. genau. Jeder Bande geht eine isolierte Linie voran.

Erste Gruppe { isolierte Linie . . . 2635,5
Kante 2634,5

Diese Gruppe fällt mit den Wasserdampfbanden zusammen, die die gleiche Intensität besitzen.

Zweite Gruppe { isolierte Linie . . . 2571,0
Kante 2570,0

Dritte Gruppe { isolierte Linie . . . 2504,5
Kante 2503,5

Vierte Gruppe { isolierte Linie 2438,5
Kante koinzidiert mit der Linie . . 2437,30

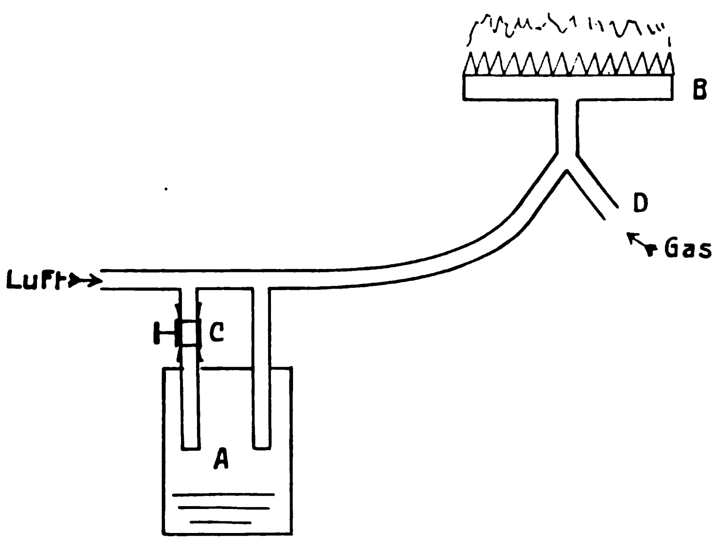
Man beobachtet die gleichen Banden in dem Wechselstromfunken des Arsens, dessen Spektrum die größte Ähnlichkeit mit dem Flammenspektrum hat.

Die genannten Linien und Banden, die von der Flamme emittiert werden, sind nur an ihrer Basis sichtbar, d. h. nur in einer Höhe, welche der heißesten Region der Flamme entspricht, die den blauen Kegel einschließt.[3]) Diese Tatsache zeigt gut, wie ich es schon früher ausgeführt habe[4]) und wie es meine neueren Versuche

gemeinsam mit Herrn Hemsalech bestätigt haben,[5]) daß es vorteilhafter ist, die zu untersuchenden Stoffe vorher mit dem verbrennenden Gase zu mischen, statt sie direkt in die bereits gebildete Flamme einzuführen. Geschieht dies letztere, so wird der Punkt der Flamme, in welchen der zu verbrennende Körper eingeführt wird, abgekühlt und der Dampf ist nicht gezwungen, nach und nach alle Zonen der Flamme zu passieren, in welchen die chemischen Prozesse verschieden sind. Dies ist der Grund, warum Herpertz[6]) kein Spektrum des Arsens erhalten hat, als er Arsen in eine Sauerstoff-Leuchtgasflamme brachte, obwohl diese bedeutend heißer ist. Das gleiche negative Resultat hat Hartley erhalten. Es scheint, daß die direkte Einführung einer Substanz in eine bereits gebildete Flamme nur diejenigen Linien liefert, die von der Flamme in ihrer ganzen Höhe ausgesendet werden können.

IV. Antimon.

Man kann das Spektrum des Antimons entweder mit Hilfe einer Lösung in Königswasser oder mit Hilfe der folgenden An-



ordnung erhalten (Figur). Die trockene Luft, die den Brenner *B* speist, geht zuvor durch die doppelt tubulierte Flasche *A*, die Antimonpentachlorür enthält. Die von der Oberfläche der Flüssigkeit

mitgenommene Dampfmenge reicht aus, um bei einer Exposition von einer Stunde bereits ein sehr deutliches Photogramm zu liefern. Der Quetschhahn *C* gestattet die Menge Luft zu regeln, die in die Flasche eintritt. Das Leuchtgas gelangt von *D* aus in den Brenner. Das Flammenspektrum setzt sich aus den folgenden Linien zusammen, deren Wellenlängen nach Kayser und Runge gegeben sind:

λ	i	λ	i
2141,76	Spur	2480,50	6
2145,10	Spur	2481,81	1
2175,99	2	2510,60	6
2179,33	3	2528,60	50
2208,65	3	2554,72	2
2220,85	2	2574,14	7
2225,06	2	2598,16	50
2262,55	3	2612,40	8
2289,09	6	2652,70	8
2293,54	6	2670,73	10
2306,56	6	2682,86	b 7
2311,60	15	2692,35	6
2316,05	1	2719,00	7
2360,55	2	2727,32	6
2373,78	6	2770,04	15
2383,71	6	2878,01	15
2395,31	2	3029,91	10
2422,21	3	3232,61	9
2426,44	6	3267,60	12
2445,59	15	3383,24	1
2474,63	2	3637,94	6
2478,40	8	3722,92	4

Zu diesen Linien kommt ein Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Banden, das sich von 3230 bis 4130 erstreckt und dessen Beobachtung durch die in der gleichen Gegend sich erstreckenden Banden des Wasserdampfes und ein starkes kontinuierliches Spektrum sehr behindert wird. Dies Spektrum ist wahrscheinlich das gleiche wie das von Hartley beschriebene.[7])

Schlufs.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon Flammenspektra geben können. Diese bestehen aus Banden, die bei Stickstoff, Arsen und Phosphor sehr regelmäßig gebaut sind. Bei Arsen und Antimon kommen zu den Banden eine große Zahl von Linien,

wodurch sich das Spektrum dem Bogenspektrum nähert. Bei Arsen ist die Ähnlichkeit sogar sehr groß.

Da die hier beobachteten Spektra im Ultraviolett gelegen sind und mit Ausnahme von 6 Linien des Antimons unterhalb 3000 fallen, so würden sie in einer Spektralgegend liegen, in welcher das Sonnenspektrum keine Emission mehr aufweist. Es liegen also hier die gleichen Verhältnisse vor, wie beim Quecksilber. Wie ich früher ausgeführt habe,[8]) so kann man auch hier sagen, daß, wenn die Emission der fraglichen Elemente auf der Sonne die gleiche ist, wie die oben beschriebene, wir aus dem Fehlen von Linien nichts über Nichtanwesenheit der Elemente N, P, As, Sb auf der Sonne schließen können.

Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne,
März 1909.

Anmerkungen.

1) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. 32—43.

2) S. Geuter, Diss., Bonn 1906. 40. Leipzig, J. A. Barth.

3) Ich habe bereits (Phil. Trans. **204.** 161, 1904) die mögliche Erklärung dieser Erscheinung betont. Angesichts der Ausdrücke, deren ich mich dabei bedient habe — „.... What is the hottest zone of the flame, namely the part surrounding the blue cone, and which appears to the eye to be more luminous than the other portions" — ist die Anmerkung schwer zu verstehen, die Lenard mir in seiner Arbeit über die Lichtemission der Alkalimetalldämpfe (Annalen **17.** 246, 1905) widmet und die die Meinung erwecken könnte, als ob ich den blauen Konus der Flamme für ihren heißesten Teil hielte!

4) Phil. Trans. **204.** 139, 1904.

5) G. A. Hemsalech et C. de Watteville, C. R. **146, 147.** 1908. passim.

6) Herpertz, Diss., Bonn 1906. 13.

7) Phil. Trans. **185.** 187, 1884.

8) C. R. **142.** 29. Januar 1906.

(Eingegangen am 10. April 1909.)

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Farbe und der Strahlungseigenschaften künstlicher Lichtquellen.

Von

W. Voege.

(Mit einer Figur.)

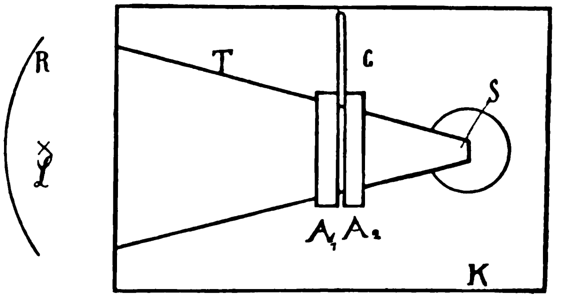
(Aus dem „Illuminating Engineer" 1909, H. 1, S. 10—14.)

An oben genannter Stelle habe ich ein Verfahren beschrieben, welches gestattet, in einfachster Weise und mit großer Genauigkeit kleine Unterschiede im Glühgrad elektrischer Lampen, in der Farbe des Lichtes verschiedener Petroleumsorten usw. zu erkennen. Dasselbe beruht auf einem Vergleich der Gesamtlichtstrahlung einer Lampe mit der von einer roten Glasscheibe durchgelassenen Lichtstrahlung derselben Lichtquelle. Dieser Vergleich wird nicht auf photometrischem Wege durchgeführt, sondern mit Hilfe der Thermosäule.

Läßt man einmal die durch ein klares Glas hindurchgegangene Gesamtstrahlung, das andere Mal die von einem ebenso dicken roten Glas durchgelassene kurz als „rote Strahlung" bezeichnete Strahlung auf die Thermosäule fallen, so erhält man an dem mit der Thermosäule verbundenen Spiegelgalvanometer Ausschläge, welche sich sehr wenig voneinander unterscheiden und welche daher zu einer genauen Messung nicht geeignet sind. Da der Ausschlag im wesentlichen durch die dunklen Wärmestrahlen hervorgebracht wird, so macht es nur einen ganz geringen Unterschied, ob die blauen, grünen und gelben Strahlen wie bei Benutzung der klaren Gläser mit wirksam sind oder ob sie durch das rote Glas absorbiert werden. Das mitgeteilte Verfahren wird erst brauchbar, wenn man die dunklen Wärmestrahlen von vornherein zum größten Teile ausschaltet; dies geschieht einfach dadurch, daß man in den Strahlengang ein Absorptionsgefäß mit einer ca. 14 mm dicken Schicht von Ferro-Ammonsulfat $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ einschaltet. Eine konzentrierte Lösung dieses Salzes sieht in 14 mm dicker Schicht in der Durchsicht schwach grünlich aus und genügt zum Absorbieren der lästigen Wärmestrahlen vollkommen. Bei Anwendung dieser Absorptionslösung werden die Unterschiede in der „gesamten" und in der „roten" Lichtstrahlung recht groß, so erhielt ich z. B. bei der Kohlefadenglühlampe für 110 Volt

bei Gesamtstrahlung $\alpha_g = 99{,}1$ Skalenteile Ausschlag
„ roter Strahlung $\alpha_r = 48{,}0$ „ „

Das Verhältnis α_g/α_r ist also mit großer Genauigkeit zu bestimmen und ist geeignet Unterschiede in der Strahlung zweier ähnlicher Lampen, z. B. der verschiedenen neueren Glühlampen, der verschiedenen Petroleumsorten usw. zu erkennen. Die Anordnung des Apparates ist aus der nebenstehenden Figur zu entnehmen. In dem Blechkasten *K* befindet sich die Thermosäule *S* mit im Innern reflektierenden Auffangetrichter *T*. In dem letzteren sind zwei Absorptionsgefäße A_1 und A_2 von je 7 mm Dicke mit konzentrierter Lösung von Ferro-Ammonsulfat angeordnet. Zwischen diese



beiden Gefäße kann abwechselnd ein klares und ein rotes Glas *G* eingeschoben werden. Hinter der zu untersuchenden Lichtquelle *L* wird zweckmäßig ein Reflektor *R* aufgestellt, um das Licht derselben möglichst vollständig auszunutzen. Als Galvanometer kann jeder empfindliche Spiegelgalvanometer verwendet werden, nur soll der Widerstand desselben gering sein. Um große Ausschläge zu erhalten, wählt man die Lampen möglichst lichtstark und benutzt bei Vergleichen von Leuchtölen einen Brenner für hohe Kerzenzahl. Im letzteren Fall wird natürlich immer derselbe, resp. zwei ganz gleiche Brenner, bei gleichbleibender Flammenhöhe zu verwenden sein.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in mancher Hinsicht interessant. Untersucht wurden die neueren elektrischen Glühlampen, die Bogenlampe mit reinen Kohlen, eine Petroleumlampe mit verschiedenen Sorten Petroleum, das Gasglühlicht und zum Vergleich das Sonnenlicht bei leicht bedecktem weißen Himmel.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate für elektrische Glühlampen.

Glühlampen.

	Normale Spannung	Kerzenstärke	α_g	α_r	α_g/α_r
Kohlefadenglühlampe	108 V	25 K	82,9	40,2	2,06
Tantallampe	108	25	57,2	24,0	2,38
Osmiumlampe	40	32	71,4	31,2	2,29
Osramlampe	112	25	52,0	22,5	2,31
Sirius Colloidlampe	110	25	48,2	20,0	2,41
Bergmannlampe	110	32	56,6	25,4	2,23
Yust-Wolframlampe	110	40	72,4	31,5	2,30
Zirkonlampe	220	70	80,4	35,7	2,25
Hopfeltlampe	110	16	—	—	2,14
Nernstlampe					
a) mit Mattglasglocke	110	32	—	—	2,26
b) mit Opalglocke	110	32	—	—	2,19

Diese Tabelle zeigt, daß die neuen Metallfadenlampen erheblich weißer sind als die alten Kohlefadenlampen, sie zeigt aber auch, daß die Metallfadenlampen untereinander sehr verschieden sind. Für die Nernstlampe ergibt sich ein deutlicher Unterschied bei Verwendung einer Opalglocke und einer Mattglasglocke in dem Sinne, daß das Licht bei der Opalglocke, da hier der Faktor α_g/α_r kleiner ist, rötlicher sein muß. Für die übrigen Lampen wurden folgende Werte festgestellt:

Petroleumlampe (Brenner älterer Konstruktion)	mit russischem Petroleum	1,82
	mit amerikanischem Petroleum	1,88
	mit Sauerstoffzufuhr zur Flamme	2,37
Gasglühlicht		3,2
Bogenlampe, Reinkohlen, 9 Amp.		3,5—3,6
Sonne (leicht weiße Wolken)		5,0

Interessant ist ein Vergleich der auf meine Methode gefundenen Zahlenwerte mit den für die absolute Temperatur bestimmten Werten der verschiedenen Lichtquellen.

Diese Zahlen sind in der folgenden Tabelle den von mir gefundenen Werten für α_g/α_r gegenübergestellt:

		Temperatur
Sonne	5,0	6000
Bogenlampe	3,5—3,6	3600—4200
Gasglühlicht	3,2	1900—2400
Osmiumlampe	2,29	2250
Kohlefadenlampe	2,06	2070

Die Werte α_g/α_r stimmen relativ für die verschiedenen Lichtquellen sehr gut mit den Temperaturangaben überein bis auf das Gasglühlicht. Die Zahlen für Temperatur und α_g/α_r können aber auch nur dann in relativer Übereinstimmung sein, wenn die betreffenden Leuchtkörper ganz gleichstrahlende reine Temperaturstrahlen sind; dies ist bei der Reinkohlenlampe und bei den elektrischen Glühlampen im wesentlichen der Fall, beim Gasglühlicht aber nicht. Nernst, Bose und Rubens haben das Gasglühlicht eingehend untersucht, sie schließen auf eine geringe ultrarote Strahlung und gleichzeitig auf ein hohes Emissionsvermögen des Strumpfes im sichtbaren Gebiet. Damit stimmt das hier gefundene Resultat vollkommen überein. Hätten wir es beim Glühstrumpf mit reiner Temperaturstrahlung zu tun, so müßte die Temperatur desselben 3200⁰ betragen, während dieselbe tatsächlich nur ca. 2000⁰ beträgt. Der Wert α_g/α_r hängt eben nicht von der Temperatur der Lichtquelle, sondern von dem tatsächlichen Unterschied in der roten und in der Gesamtstrahlung ab und er kann daher mit der Temperatur nicht mehr übereinstimmen, sobald eine ausgesprochene selektive Strahlung des Glühkörpers vorhanden ist. Hierauf ist auch der auffallende Unterschied der α_g/α_r Werte für die Tantal- und für die Wolframlampen zurückzuführen. Waidner und Burgess haben untersucht, ob die höhere Lichtwirkung der Metallfadenlampe von der höheren Temperatur oder von einer stärkeren Strahlung des Glühfadens herrührt. Sie finden für beide Lampenarten keinen besonderen Unterschied in der Temperatur, 2300⁰ gegen 2000⁰, geben vielmehr an, daß das Tantal bei gleicher Temperatur im sichtbaren Gebiet eine stärkere Strahlung aufweist als das Wolfram. Infolge dieser stärkeren Strahlung im sichtbaren Gebiet ist der Ausschlag α_g für die Tantallampe größer als derjenige für die Wolframlampe, während gleiche Temperatur vorausgesetzt, der von der roten Strahlung erzeugte Ausschlag α_r sich in beiden Fällen ziemlich gleich sein wird. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei der Sirius-Colloidlampe vorzuliegen, die Temperatur dieser Lampe ist meines Wissens bisher nicht bestimmt worden.

Um die mit verschiedenen Apparaten bestimmten Angaben untereinander vergleichbar zu machen, ist nur nötig, die Apparate in der Weise zu eichen, daß man mit denselben für eine bestimmte leicht zu reproduzierende Lichtquelle das Verhältnis α_g/α_r bestimmt, dieses = 1 setzt und nun auf diese Einheit die für andere Lampen erhaltenen Werte bezieht. Als eine solche als Einheit zu benutzende

Lichtquelle eignet sich eine elektrische Kohlefadenlampe von einem bestimmten spezifischen Verbrauch, also z. B. 3-Watt/Kerze. Alle Lichtquellen mit dem Wert α_g/α_r kleiner als 1 würde dann roter, alle mit größerem Faktor als 1 weißer erscheinen als die gewöhnliche elektrische Glühlampe und zwar um so mehr, je größer die Abweichung von 1 ausfällt. Voraussetzung hierfür ist aber wie gesagt, eine einigermaßen gleiche Art der Strahlung. Man kann daher auf diese Weise sehr wohl Lampen derselben Gruppe untereinander, also z. B. die verschiedenen Leuchtöle, die verschiedenen elektrischen und Gasglühlichter unter sich, nicht aber eine elektrische Glühlampe mit dem Gasglühlicht hinsichtlich der Farbe vergleichen.

Notiz über die Absorptionsgrenzen einiger Gläser im Ultraviolett.

Von
Hans Zickendraht.

(Mit 4 Figuren.)

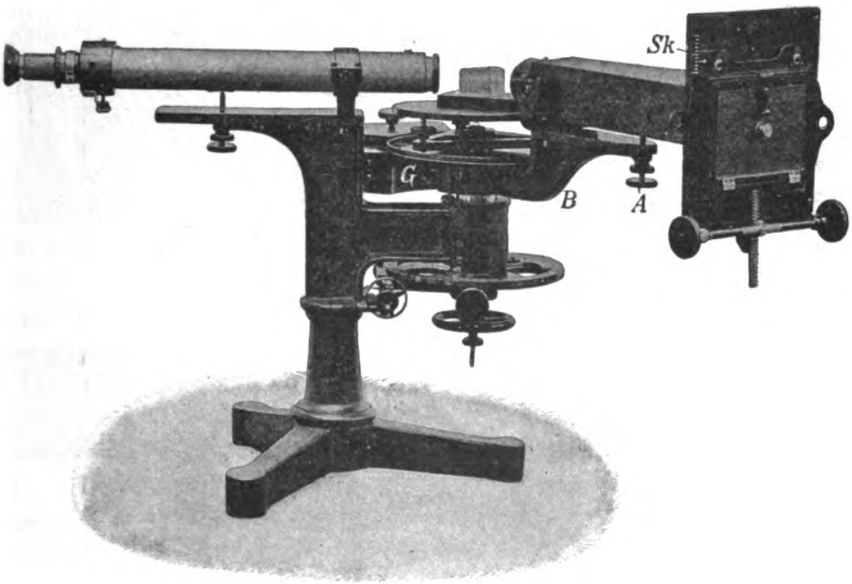
Die vorliegende Abhandlung stellt den physikalischen Teil einer mit Herrn Dr. O. Hallauer (Augenarzt in Basel) ausgeführten Untersuchung verschiedener Gläser dar, im Hinblick auf die Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlung. Die augenärztliche Verwendung der gewonnenen Resultate wird an anderer Stelle[1]) von Herrn Hallauer eingehend diskutiert werden.

Schon vielfach sind von physikalischer wie medizinischer Seite Studien über den vorliegenden Gegenstand veröffentlicht worden; in Kaysers Handbuch der Spektroskopie[2]) finden sich zahlreiche Literaturangaben, mehr vom medizinischen Standpunkte aus ist die Literatur von A. Vogt[3]) zusammengestellt worden.

Zu einer einwandfreien Untersuchung der Absorptionsspektren von Gläsern dient neben der Thermosäule[4]) am besten der Spektrograph mit Glas- oder Quarzoptik, je nachdem die Gebiete oberhalb oder unterhalb 3000 Å.-E. in Frage kommen. Um eine genaue Angabe der Wellenlängen zu ermöglichen, bis zu welchen ein Glas durchlässig ist, sind zwei Bedingungen zu erfüllen; erstens ist ein scharfer Spalt und eine genau justierte Kamera und zweitens eine Lichtquelle erforderlich, deren Spektrum aus vielen scharfen Linien besteht und weit ins Ultraviolett hineinreicht. So bedienten sich Eder und Valenta[5]) des Funkenspektrums einer Legierung von Cd, Zn und Pb. Schanz und Stockhausen[6]) wählten den Kohlebogen als Lichtquelle. Zuweilen wird auch das Spektrum des Queck-

silbers (Vakuumrohr oder -Bogen) verwendet, jedoch hat selbst das Spektrum der Heraeusschen Amalgamlampe (Hg, Pb, Bi, Zn und Cd) zu wenig Linien (vgl. Figur 4), als daß es sich zu Absorptionsbestimmungen eignete. In Hinblick auf den außerordentlichen Linienreichtum des Eisenbogens sowie auf die genaue Kenntnis der Wellenlängen seiner Spektrallinien, wie sie uns unter andern der Atlas von Hagenbach und Konen[7]) sowie die schöne Publikation von Buisson und Fabry[8]) vermitteln, erscheint diese Lichtquelle als geeignete Grundlage für Absorptionsuntersuchungen an Gläsern.

Für die Untersuchungen oberhalb 3500 Å.-E. gebrauchte ich

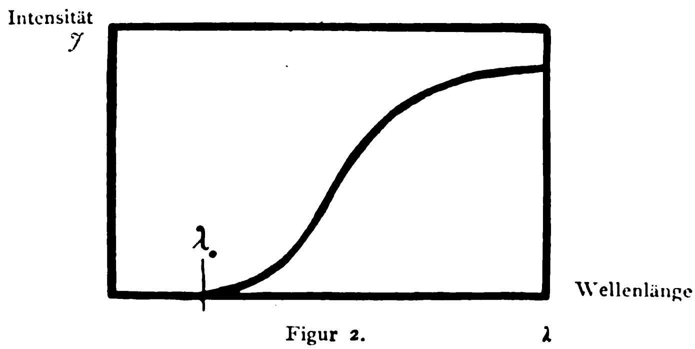


Figur 1.

ein mit zwei Prismen ausgerüstetes großes Spektroskop der Société Genevoise, welches durch eine an Stelle des Fernrohrs zu setzende Kamera in einen Spektrographen umgewandelt werden kann. Die Messungen unterhalb 3500 Å.-E. wurden mit einem Pulfrichschen Quarzspektrographen nach dem Autokollimationssystem[9]) ausgeführt. (Der Apparat ist hierzu von der Firma Zeiß in liebenswürdiger Weise Herrn Dr. Hallauer zur Verfügung gestellt worden und eignet sich vorzüglich für derartige Untersuchungen. Figur 1 (Klischee der Firma Zeiß) zeigt den Apparat in ca. $^1/_6$ der natürlichen Größe.

Das Absorptionsspektrum eines Glases besteht im einfachsten Falle aus einer mehr oder weniger rasch an Intensität zunehmen-

den Absorptionsbande im Ultravioletten. Es läßt sich nun bei einem Glase fragen: Welches ist die Wellenlänge, von der ab überhaupt kein Licht mehr durchgelassen wird? Die Bestimmung dieser äußersten Wellenlänge wird von der Form der Absorptionskurve abhängen. Es stelle Figur 2 das Abklingen der Intensität des durchgelassenen Lichtes mit abnehmender Wellenlänge dar, dann ist λ_0 die gesuchte Wellenlänge. Da jedoch für diese die Intensität des durchgelassenen Lichtes theoretisch unendlich klein ist, so wäre beim Spektrographen eine unendlich lange Expositionsdauer notwendig um die Wellenlänge λ_0 noch auf der Platte zu erhalten. Ich habe nun durch Steigern der Expositionsdauer wenigstens für einige Gläser eine Annäherung an diesen Wert λ_0 versucht. Eine solche Annäherung ist um so leichter erreichbar, je steiler die Absorptionskurve verläuft und je empfindlicher die verwendete photographische Platte für den in Betracht fallenden Spektralbezirk ist. Hier ein Beispiel:



Figur 2.

Lichtquelle: Eisenbogen (ca. 50 Volt 5 Amp.) Spektrograph von Zeiß mit Quarzoptik.

Spaltweite $^1/_{40}$ mm. Gewöhnliche Lumièreplatte (nicht orthochromatisch).

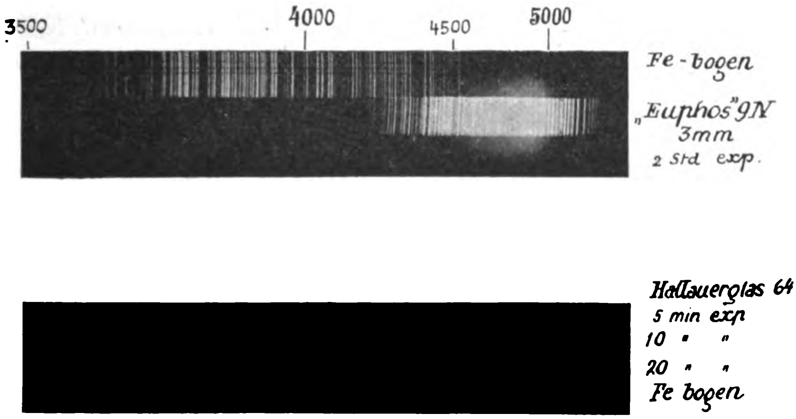
Absorbierendes Medium: Glas einer photographischen Platte 1,25 mm dick.

Expositionsdauer	Letzte noch sichtbare Linie
1 Min.	2923 Å.-E.
2 „	2912 „
3 „	2912 „
4 „	2912 „
5 „	2895 „
6 „	2895 „
:	:
:	:
9 „	2895 „

Man sieht, daß jedenfalls das von der Platte durchgelassene ultraviolette Licht von kleinerer Wellenlänge wie 2895 Å.-E. eine verschwindend kleine Intensität besitzt, so daß sich die angeführte Wellenlänge nicht mehr weit von der Grenze λ_0 befinden kann.[10])

Ähnliche Versuchsreihen wurden mit zwei gefärbten Gläsern angestellt; ich beschränke mich dabei bloß auf die Angabe der letzten noch auf der Platte verzeichneten Wellenlänge.

1. „Euphos"-Glas Nr. 9, IV, Dicke 3,3 mm.
   Nach zweistündiger Exposition: äußerste Linie 4119 Å.-E.
2. Glas Nr. 64 (nach Hallauer) Dicke 3,1 mm.
   Nach einer Exposition von 20 Minuten: äußerste Linie 4046 A.-E.



Figur 3.

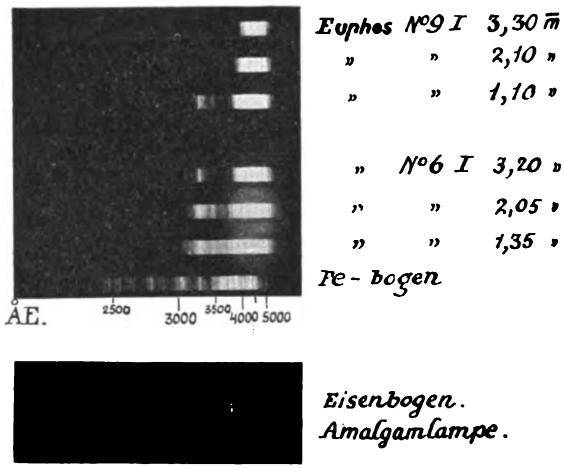
Auf die Gläser (in der Augenheilkunde als Schutz gegen Ultraviolett empfohlen) komme ich weiter unten zurück. Offenbar verläuft beim „Euphos"-Glase die Absorptionskurve viel flacher wie beim „Hallauer"-Glase, weshalb auch viel größere Expositionszeiten nötig werden, um die letzten noch durchgehenden Wellenlängen „über die Empfindlichkeitsschwelle der photographischen Platte hinauszuheben".

Wenn es sich darum handelt, ein Glas auf seine Durchlässigkeit für Ultraviolett zu prüfen, so genügen für die meisten Gläser weit kürzere Expositionszeiten, besonders wenn ein Glas auf seine Schutzwirkung hin untersucht werden soll; ich gebe im folgenden die Messungsresultate an verschiedenen „Schutzgläsern" gegen Ultraviolett, die angegebenen Grenzen der Absorptionsbanden kommen den wirklichen Werten λ_0, wie noch gezeigt werden wird, sehr nahe.

Tabelle 1. „Euphos"-Gläser.

Nr.	Glasnummer	Dicke	Durchgelassenes Licht
1	Nr. 9. IV	3,30 mm	(Violett) Von 4132 Å.-E. an → (Rot)
2	„	2,10 „	4064 →
3	„	1,30 „	3969 →
4	Nr. 9. I	3,30 „	3887 →
5	„	2,10 „	3193 bis 3526 (3570 Spuren) 3735 →
6	„	1,10 „	3067 →
7	Nr. 6. III	3,30 „	4132 →
8	„	2,25 „	3100 bis 3220 4031 →
9	„	1,45 „	(Spuren 3000) 3021 bis 3306 3969 →
10	Nr. 6. I	3,20 „	3021 →
11	„	2,05 „	2994 →
12	„	1,35 „	(Spuren 2929) 2937 →

Figur 4 soll die Tabelle 1 noch verständlicher machen. Nimmt man mit Listing[11]) 3970 A.-E. oder rund 4000 A.-E. als obere Grenze des Ultravioletten an, so gewähren von den in Tabelle 1



Figur 4.

angeführten Gläsern eigentlichen Schutz nur die Nummern 1, 2, 3 und 7 eventuell noch Nr. 4.

Hier kommen wieder als absolute Schutzgläser nur in Betracht Nr. 1, 2, 3, 4 und eventuell 6.

Tabelle 3 zeigt endlich fünf weitere „Schutzgläser" verschiedener Provenienz, die aber, wie man leicht sieht, ihren Zweck nicht ganz erfüllen.

Nicht uninteressant dürften die Absorptionsbestimmungen einiger Gelbfilter aus der photographischen Technik sein; ich untersuchte

das Gelbfilter der Lumièreschen Autochromplatten (mit seinen beiden Deckgläsern, ca. 3 mm dick), ferner eine gewöhnliche mittelstrenge Gelbscheibe und das den orthochromatischen A.G.F.A.-Platten mitgegebene Gelatinefilter. Zum Vergleiche ist noch gewöhnliches Glas einer Photographenplatte herbeigezogen worden.

Tabelle 2. Gläser nach Dr. Hallauer.

Nr.	Glasnummer	Dicke	Durchgelassenes Licht
1	Nr. 65	3,10 mm	(Violett) Von 4384 Å.-E. an → (Rot)
2	„	2,00 „	4384 →
3	„	1,65 „	4272 →
4	Nr. 64	2,90 „	4046 →
5	„	1,95 „	3042 bis 3228 4046 (Spuren 4031)
6	„	1,00 „	3878 →
7	Nr. 63	3,05 „	3371 (von 3810 an starke Schwächung)
8	„	2,05 „	3021 bis 3355 3886 →
9	„	1,05 „	2995 bis 3306 3930 →
10	Nr. 62	3,15 „	3393 →
11	„	2,05 „	3271 →
12	„	1,00 „	2912 →

Tabelle 3.

Nr.	Glas	Dicke	Durchgelassenes Licht
1	Flint Schott. Nr. 0,198	1 mm	(Violett) Von 3370 Å.-E. an → (Rot)
2	rosa Schutzglas	2,15 „	3010 →
3	blaues „	1,5 „	2954 →
4	graues „	1,5 „	3287 →
5	Enixanthos-Glas	0,95 „	2832 →

Tabelle 4.

Nr.		Dicke	Durchgelassenes Licht	Expos.-Dauer
1	Autochrom-Filter	ca. 3 mm	bis 3888 Å.-E. →	10 Min.
2	Gew. Gelbscheibe	1,35 „	3514 „	5 „
3	A.G.F.A.-Filter	0,15 „	2520 „	5 „
4	Gew. Glas	1,35 „	2912 „	5 „

Zu den Messungen, die in den Tabellen 1—4 niedergelegt sind, wurde der Zeißsche Quarzspektrograph verwandt. Als Lichtquelle diente, wie schon erwähnt, ein Eisenbogen von ca. 50 Volt Klemmenspannung und ca. 5 Ampères Stromstärke. Wo nicht besonders angegeben, war die Expositionsdauer 10 Minuten, welche für sämtliche Gläser bei Verwendung von gewöhnlichen Lumièreplatten, wenn auch nicht die äußerste Grenze λ_0 so doch Werte für die Absorptionsgrenzen gab, die sehr nahe an die wirklichen heranreichen. (Man

vergleiche z. B. Tabelle 1 für Euphos 9 IV, 3 mm den Wert 4132 mit dem durch zweistündige Exposition erhaltenen 4119, um ein Maß für die Annäherung zu gewinnen.) Die Spaltbreite am Spektrographen war ungefähr $^1/_{40}$ mm, die Spektra wurden unter dem Mikroskope mit dem Spektralatlaß von Buisson und Fabry verglichen.

Zum Schlusse möchte ich noch eine Zusammenstellung gelber und grüner im Ultraviolett undurchlässiger Gläser hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung anführen, wie sie sich durch passende Gruppierung der von Eder und Valenta untersuchten Gläser ergibt:

Gelbe Gläser	Grüne Gläser
Bleifreies Chromatglas Reines Bleiglas mit Chromatzusatz	Reines Bleiglas mit Kupferoxydzusatz Bleifreies Chromoxydglas (bei intensiver Färbung)
Uran-Bleiglas Eisenoxyd-Bleiglas Reines Bleiglas mit Eisenoxydzusatz „Holz"glas	Bleifreies Chromat-Kupferoxydglas

Anmerkungen.

1) Hallauer, Archiv für Augenheilkunde. **LXI.** 1909.

2) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **III.** 373. 1905.

3) Vogt, Archiv für Augenheilkunde. **LX.** 194. 1908.

4) Pflüger, Physikal. Zeitschr. **4.** 429. 1903.

5) Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. S. 98.

6) Schanz u. Stockhausen, Graefes Archiv für Ophthalmologie. **LXIX.** 452. 1908.

7) Atlas der Emissionsspektren. Gustav Fischer. Jena 1905.

8) Buisson et Fabry, Ann. de la fac. des Sciences de Marseille. Tôme **XVII.** Fasc. III. 1908.

9) Vgl. C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **14.** 354. 1894 und F. Löwe, ibid. **26.** 330. 1906.

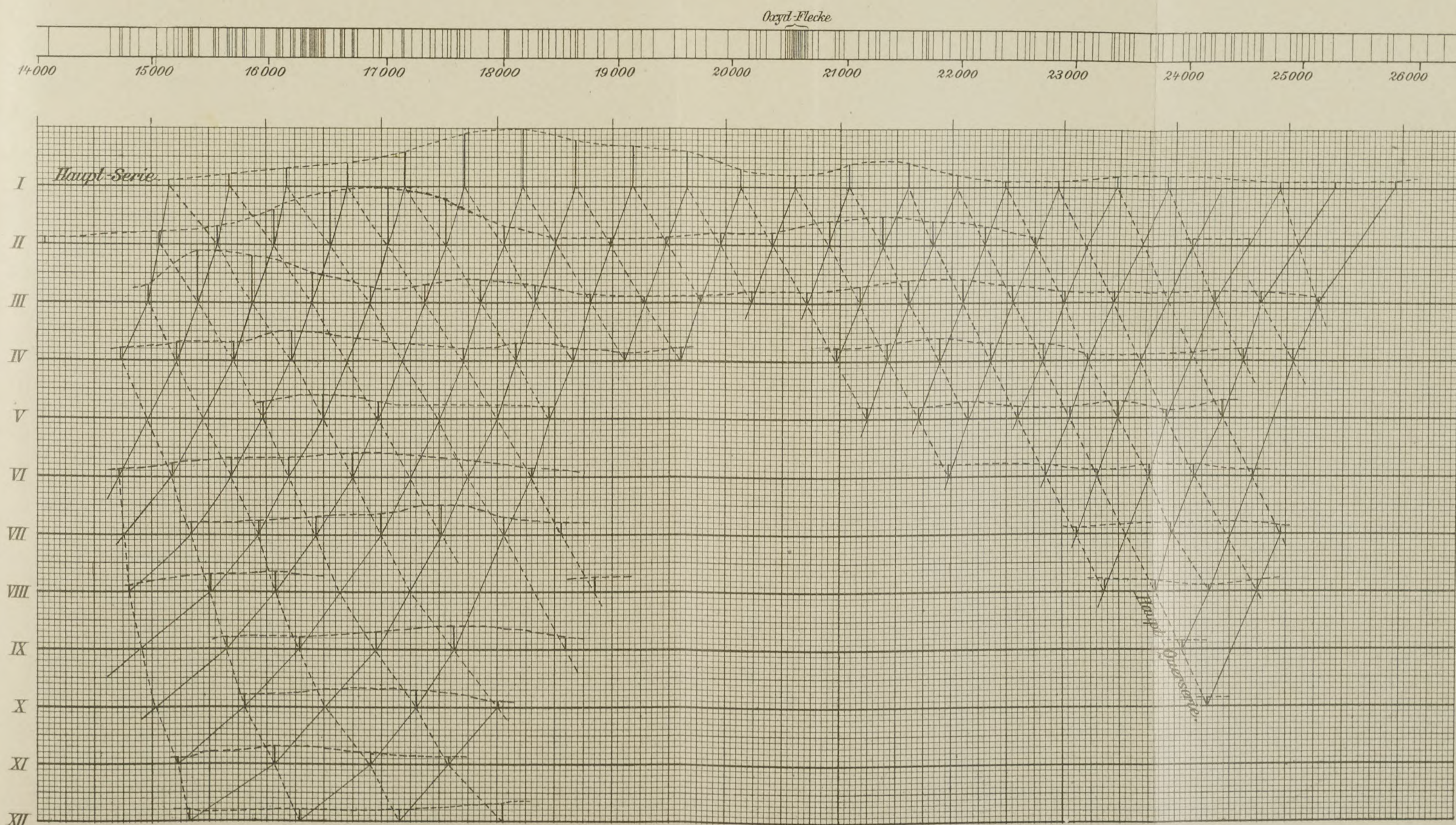
10) Wichtig ist übrigens noch der Umstand, daß die gesuchte Grenze nicht gerade in eine linienarme Gegend des Eisenbogenspektrums fällt. Am ungünstigsten sind natürlich Partien wie in der Umgebung der Wellenlängen 2650, 3350, 4100, 4360, 4510, 4570, 4800, 5530 usw.

11) Listing, Pogg. Ann. **131.** 564. 1868.

Basel, Physikal. Institut der Universität. März 1909.

(Eingegangen am 4. Mai 1909.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.



Ludwig Börsch.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 9.

Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über die Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Bariumhalogenverbindungen.

Von Ludwig Börsch.

Mit einer Figur.

Frühere Arbeiten.

Das Bandenspektrum des Bariums wurde wohl zuerst von Kirchhoff und Bunsen (1860) beobachtet und als das verwickelste unter den Spektren der Erdalkalimetalle bezeichnet. Wie aus ihrer Zeichnung und ihren Angaben hervorgeht, haben sie eine Reihe von hellen Streifen, wovon die hellsten in Grün liegen, beobachtet, die sie aber alle für Linien halten.

A. Mitscherlich unterscheidet zum erstenmal zwischen einem Linienspektrum, das er dem Metall zuschreibt, und einem Bandenspektrum, das er als Verbindungsspektrum von Bariumoxyd auffaßt, es ist „aus breiten Helligkeiten mit schmalen dunklen Linien zusammengesetzt, die in bestimmter Entfernung wiederkehren". In einer Zeichnung sind etwa 25 Banden zu erkennen, die stärksten liegen in Grün.

J. Plücker und S. W. Hittorf (1865) erhitzen das Chlorid in der Bunsenflamme und finden im grünen Teile eine deutlich in einzelnen Linien aufgelöste Bande (wohl 5492).

Lecoq de Boisbaudran (1874) untersucht die Emissionsspektra vieler Elemente und Verbindungen mit einem Prisma und gibt sorgfältige Zeichnungen davon. Die Genauigkeit seiner Messungen beträgt meist ± 3 Å, sie reichen von 4794—6819 Å. Bei längerem Erhitzen von $BaCl_2$ erhält er das Oxydspektrum. Wie aus einer Zeichnung hervorgeht, ist das erhaltene Spektrum mit meinem fast identisch. Die Messungen sind nur zum Teil mit späteren in Einklang zu bringen. Bei der geringen Dispersion überdecken sich viele Banden und es kommen Anschwellungen in der Intensität vor, die Bandenköpfe vortäuschen. Hierauf werden wohl die Abweichungen von späteren Messungen beruhen. Die Werte für einzelne frei vorspringende Kanten, z. B. 5215, 5492, 6044, stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit späteren Messungen überein. Die Tabellen enthalten sehr eingehende Beschreibungen der einzelnen Banden; in folgendem gebe ich nur die Zahlenwerte wieder.

J. N. Lockyer (1887) gibt eine Zeichnung von Linien und Banden und beschreibt das Spektrum, das er mit Bariumsalz in der Bunsen- und Leuchtgassauerstoffflamme erhält. Bei erster findet er Banden bei 5150, 5250, 5333, 4860; bei höherer Temperatur in der Leuchtgassauerstoffflamme treten in einzelnen Linien aufgelöste Banden auf bei 6010, 6350, 6480.

I. M. Eder und E. Valenta (1893) untersuchen mit einem Quarzspektographen eine Flamme, in die Bariumchlorid bzw. Nitrat eingeführt wurde. „Die erhaltenen Spektra sind nahezu identisch, weil das Chlorid leicht Chlor verliert und ein Oxydspektrum gibt.“ Die Messungen reichen von 3918—6820 und sind in Tabelle 1 angeführt. Die im sichtbaren Teile befindlichen Oxydbanden sind bereits von Lecoq beobachtet worden, während sich im ultravioletten Teile des Spektrums mehr als 20 neue Oxydbanden finden. Ihre Messungen stimmen mit Lecoq gut überein; die Abweichungen von späteren Messungen dürften in denselben Ursachen begründet sein wie bei Lecoq.

W. N. Hartley (1893) verbesserte die Lichterzeugung. Mit einem Quarzprisma und photographischen Methoden untersucht er die Spektra von Kalzium, Strontium und Bariumsulfat. Er erhält das Bariumoxydspektrum, wovon er eine Zeichnung gibt. Seine Messungen reichen von 5720—4692. Die Werte habe ich in Tabelle 1 angegeben.

H. Konen und A. Hagenbach (1905) bringen Bariumchlorid in die Leuchtgassauerstoffflamme, sie unterscheiden die Chloridbanden, die ein diffuses Aussehen haben und bei Anwendung von Bariumhydroxyd nicht auftreten, von den Oxydbanden. Letztere erstrecken sich nach ihren Aufnahmen von etwa 4700—6350. „Sie lösen sich unter der Lupe in feine regelmäßig gelagerte Linien auf, die nach Violett hin zu Kanten zusammenlaufen.“ Die der Tafel zu entnehmenden Werte für die Kanten habe ich von 5864 an in Tabelle 1 angegeben. Sie stimmen gut mit meinen Messungen überein.

A. S. King (1905) untersucht das Spektrum von Bariumchlorid im elektrischen Ofen. Er findet zwei Bandengruppen; eine im Grün, die außer den Chloridbanden starke Oxydbanden enthält — ihre Wellenlängen sind nicht angegeben — und eine im Ultravioletten, von der noch nicht bestimmt entschieden ist, welchen Ursprung sie hat. Da Olmsted fast genau dieselbe Bandengruppe im Flammenspektrum von Bariumbromid erhält, so ist es nicht ausgeschlossen, daß diese Banden wenigstens zum Teil trotz ihres diffusen Aus-

sehens zum Bariummetallspektrum gehören. King gibt folgende Wellenlängen und Beschreibung an:

3646	„diffuse“,	3822	„fairly strong“
3694	„	3872	„red edge“
3725	„	3922	„ „
3768	„	3961	„faint“

Die umfangreichsten und genauesten Angaben über das Bandenspektrum vom Ultraviolett bis zu den *D*-Linien finden sich bei Ch. M. Olmstedt (1906). Er schreibt die gemessenen Banden dem Metall zu und beobachtet daneben noch „Oxydflecke“, d. h. undeutlich begrenzte Spektralteile, die er dem Oxyd zuschreibt. Die Bandenköpfe sind meist in Zehntel Ångströmeinheiten angegeben. In dem aufgestellten System werden viele untergebracht. In einem späteren Abschnitt werde ich auf diese Arbeit zurückkommen.

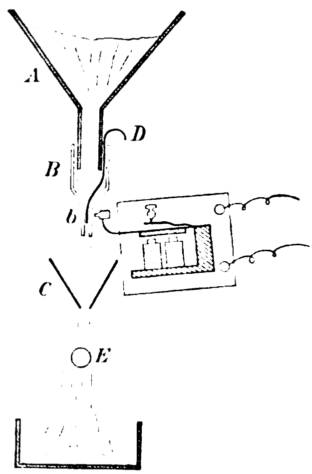
V. Höller (1908) bringt Bariumkarbonat in den Bogen und photographiert den roten Teil des Spektrums. Er findet einige Serien von Bandenlinien, aus denen sich einige von den auf seinen Aufnahmen nicht hervortretenden Bandenköpfen berechnen lassen. Die berechneten Werte stimmen mit meinen Messungen gut überein.

Eigene Untersuchungen, Apparate und Methoden.

Als Lichtquelle verwendete ich in allen Fällen eine Leuchtgassauerstoffflamme, in der die einzelnen Salzteilchen zum Leuchten gebracht wurden. Die Flamme war horizontal auf den Spalt gerichtet, auf dem das Licht durch eine Linse konzentriert wurde. Das pulverisierte Salz wurde in Streifen von dünnem Papier eingedreht und von unten in die Flamme eingeschoben. Diese von Hartley angegebene Methode (s. Kaysers Handbuch I, S. 151) gab eine große Dampfdichte und helle Flamme.

Bei den Aufnahmen am großen Gitter, wo die Expositionszeit sehr viel größer war, benutzte ich folgenden Apparat.

Durch das weite Rohr des Vorratstrichters *A* der etwa 500 g Substanz faßt, kommt das sorgfältig getrocknete und pulverisierte Salz in den Trichter *B*, an den der Klöppel einer elektrischen



Schematischer Durchschnitt des Schüttelapparates.
E gleich Durchschnitt durch die senkrecht zur Ebene der Zeichnung zu denkende Flamme.

Klingel ständig anschlägt; durch die Erschütterung fällt das Salz durch das enge Rohr *b*, dessen Weite noch durch einen Draht *D* reguliert werden kann, auf das **V** förmig gebogene Blech *C*, das unten mit einem etwa 1—2 mm breiten Längsschnitt versehen und 2—3 cm über der Flamme parallel mit ihr befestigt ist. Je nachdem man den Salzstrahl auf das Blech *C* auffallen läßt, hat man es in der Hand, die Flamme in verschiedenen Teilen und in verschiedener Länge mit einem feinen Salzregen zu übergießen. Bei meinen Aufnahmen befanden sich die leuchtenden Teilchen in der ganzen Länge der Flamme von der Spitze des blauen Kegels an. Das durchfallende Salz wird unten aufgefangen und kann wieder Verwendung finden, wodurch sich diese Methode viel billiger stellt als die Hartleysche. Als weitere Vorteile dieser Vorrichtung, die nach einiger Übung in der Behandlung halbe Stunden lang ohne Aufsicht arbeitet, sind noch zu erwähnen: Der kontinuierliche Grund tritt nur schwach auf, Geschwindigkeit und Anzahl der durchfallenden Teilchen läßt sich regulieren, durch Vermeidung der Papierrollen werden Verunreinigungen möglichst ausgeschaltet.

Mein Kollege Dr. Schwetz, der auch bei den zehnstündigen Bromid- und Jodid-Aufnahmen die Überwachung des Apparates mitversah, schlägt vor, statt des konischen Trichters *B* einen kugeligen zu nehmen, was sich besonders bei etwas hygroskopischenSalzen bewährt hat.

Zu den Aufnahmen verwandte ich fast nur Bariumnitrit, was in der Flamme dekrepitiert und daher eine bedeutende Helligkeit gibt. Einzelne Aufnahmen von Bariumhydroxyd zeigten dieselben Banden.

Als Spektroskope dienten mir zwei Rowlandsche Konkavgitter. Beide sind nach der Methode von Abney aufgestellt, nach welcher Gitter und Kamera auf der Peripherie eines Kreises, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, diametral gegenüber vollkommen parallel zueinander fest montiert sind. Längs der Peripherie läßt sich der auf Schienen rollende Spalt verschieben. Die gröbere Justierung geschah mit dem Auge, die feinere durch Photographieren.

Das kleinere Gitter hat 16000 Linien pro inch und 1 m Krümmungsradius, das andere besitzt die größte Dispersion von den im Bonner physikalischen Institut vorhandenen. Es hat 20000 Linien pro inch und 6,6 m Krümmungsradius, seine Dispersion ist so groß, daß zwei Linien, deren Wellenlängen sich um 1 Å unterscheiden, auf der photographischen Platte einen Abstand von 0,391 mm haben.

Als Platten dienten, wie schon erwähnt, Colour Sensitive Plates,

Pinacyanol bathed der Firma Wraitten & Wainwright, die bis $\lambda =$ 8000 empfindlich sein sollen. Da die Spektra auf einem Kreise entworfen werden, der bei dem kleineren Gitter 0,5 Radius hat und mir keine rotempfindlichen Films zur Verfügung standen, mußte ich wegen der starken Krümmung des Plattenhalters die rotempfindlichen Platten in kleine einige Zentimeter lange Stücke schneiden, die durch ein Gummiband fest angedrückt wurden. Beim großen Gitter ist die Krümmung so schwach, daß 50 cm lange Platten verwendet werden können.

Die Expositionszeit schwankte zwischen 20—35 Minuten am kleinen und 4 und 6 Stunden am großen Gitter.

Entwickelt wurde bei vollständiger Dunkelheit mit Agfa „Rodinal"-Entwickler, dem etwas Bromkalium zugesetzt war, um Schleier zu verhüten; zum Fixieren diente unterschwefligsaures Natrium.

Zum Vergleich wurde gleich nach den Aufnahmen das Eisenspektrum I. resp. II. Ordnung auf die halbabgeblendete Platte entworfen. Das Eisenlicht, das von einem Bogen zwischen Eisenstäben bei 72 Volt und 8 Ampère geliefert wurde, passierte entweder eine Glaslinse, die alle kürzeren Strahlen zurückhält oder eine Quarzlinse und eine etwa 1 cm dicke Schicht einer Lösung von doppelchromsaurem Kali, die alle Wellenlängen über 5200 absorbiert, je nachdem das Spektrum I. oder II. Ordnung photographiert werden sollte. Bei Anwendung des Spektrums II. Ordnung entsteht ein Fehler, weil die Koinzidenz einer Linie I. Ordnung mit der ihr entsprechenden II. Ordnung wegen Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters nie ganz erreicht wird.

Meßmethode.

Das Ausmessen der Platten geschah auf einer nach den Angaben von Prof. Kayser von A. Wolz in Bonn angefertigten Teilmaschine, die im Handbuch der Spektroskopie I (1900) ausführlich beschrieben ist. Die Höhe des Schraubenganges beträgt 0,33 mm, durch den vergrößerten Schraubenkopf läßt sich noch $\frac{1}{1000}$ dieser Größe ablesen, so daß die Maschine $\frac{1}{3000}$ mm zu messen gestattet. Das etwa zehmal vergrößernde Mikroskop besitzt ein Fadenkreuz und mehrere parallele Fäden, wovon ich nur das erstere benutzte. Eisen- und Bariumlinien wurden in gleicher Höhe gemessen. Jedes Stück der Platte passierte viermal das Fadenkreuz. Durch Vorwärts- und Rückwärtseinstellen wurde der tote Gang und durch Drehen

der Schraube um 180° nach der zweiten Messung und neues Einstellen der periodischen Fehler der Schraube eliminiert. Die Eisenlinien identifizierte ich nach dem Atlas von Kayser und Runge; die Werte für kurze Wellenlängen entnahm ich den Kayserschen Normalen, die übrigen dem Atlas von Rowland. Aus den Differenzen zwischen gemessenen und gegebenen Normalen wurde eine Korrektionskurve konstruiert, nach der die gemessenen Wellenlängen korrigiert werden konnten. Die in den Tabellen angegebenen Wellenlängen für Linien sind Mittelwerte aus je zwei, die Wellenlängen für Kanten aus je drei derartigen voneinander unabhängigen Messungen.

Wenn nicht anders angegeben, ist die Genauigkeit für Linien ± 0,008 Å, für Banden ± 0,1 Å. Für vereinzelte Linien und Kanten, die sich nur schlecht aus ihrer Umgebung hervorheben oder so schwach sind, daß sie unter der Lupe anpunktiert werden mußten, ist die Genauigkeit nicht so groß. Die Messungen der Kanten beziehen sich bis 6500 alle auf Rowlandsche Normalen. Um eine spätere Umrechnung meiner Zahlen zu ermöglichen, gebe ich in Tabelle 1 die benutzten Normalen an.

Aufnahmen am kleinen Gitter.

Messungsresultate.

Meine Aufnahmen am kleinen Gitter reichen von $\lambda = 5000$ bis $\lambda = 7200$, wo die Empfindlichkeit der Platten schon bedeutend nachläßt. Dieser ganze Bereich ist von Banden durchzogen, die alle nach rot abschattiert sind und sich unter der Lupe in einzelnen Linien auflösen. Auch treten die stärkeren Bariumlinien hervor, sie wurden zur Kontrolle mitgemessen. Stellenweise kommen Überlagerungen der Banden vor, so daß die Messung schwierig wird. Hauptsächlich aus diesem Grunde habe ich in einzelnen Fällen nur die ganze Ångströmeinheit angegeben; sonst ist die Genauigkeit, wie schon erwähnt, für schärfere Kanten ± 0,1 Å. Da Schärfe und Intensität auf verschiedenen Photographien Unterschiede zeigen, habe ich auf jeder nur die besten Stellen gemessen. Bei den Intensitätsangaben bedeutet 1 eine eben sichtbare und 10 die stärkste Kante. Diese Angaben sind subjektiv und erheben keine allzugroßen Ansprüche auf Genauigkeit. Außerdem habe ich die Schärfe angegeben; 1 bedeutet sehr unscharf, 4 scharf. Näheres über das allgemeine Aussehen des Spektrums folgt im nächsten Teil. Die Tabelle enthält außer meinen Messungen die Werte verschiedener anderer Beobachter.

Tabelle 1.

Eder u. Valenta λ	Olmsted λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	S	J
	3813,2	26225	1	1
	3636,2	26067	1	1
	3856,1	25933	1	1
	3878,8	25781	1	1
	3886,5	25730	1	1
	3907,1	25594	1	1
3918				
	3929,6	25448	1	1
3951	3959,3	25257	1	1
	3973,4	25168	1	1
3984	3986,4	25085	1	1
	3992,4	25048	1	2
	4002,4	24985	1	—
	4008,4	24948	1	1
	4019,4	24879	1	1
4047				
	4039,9	24753	1,	2
	4058,4	24640	1	1
	4063,4	24610	1	2
	4070,5	24567	1	1
	4079,9	24510	1	1
	4088,3	24460	1	1
	4099,3	24397	2	3
	4105,1	24360	1	2
	4114,2	24306	1	1
4128	4129,5	24216	1	1
	4135,7	24180	1	2
	4145,1	24118?	1	1
	4152,0	24085	1	1
	4157,8	24051	1	1
4165	4169,4	23984	1	2
	4176,9	23941	1	2
	4194,2	23842	1	2
4200	4209,5	23756	1	2
	4219,2	23701	1	1
4235	4229,2	23645	1	1
	4255,2	23501	1	3
	4262,1	23463	1	2
4270	4268,4	23428	1	2
	4278,4	23373	1	2
	4288,0	23321	1	1
	4291,6	23301	1	2
	4303,1	23239	1	1
4309	4311,6	23193	1	1
	4320,9	23143	1	1
	4336,0	23063	1	2
	4346,3	23008	2	2
4353	4356,1	22956	2	1
	4376,3	22850	1	2
	4384,8	22806	2	3
4398	4395,2	22752	1	1
	4415,6	22647	1	1

Lecoq λ	Eder u. Valenta λ	Hartley λ		Olmsted λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	*S*	*J*
				4425,7	22595	2	2
				4434,4	22551	2	3
	4443			4446,8	22483	1	1
				4474,2	22350	2	3
	4488			4485,77	22292,7	4	3
				4513,6	22155,2	2	3
				4526,40	22092,7	4	4
	4535			4538,0	22036,1	2	2
	4554			4550,6	21975,4	2	2
	4567			4567,62	21893,2	4	4
	4589			4581,4	21827,5	2	4
				4599,6	21741	1	2
				4608,4	21700	1	?
				4611,9	21683	1	2
	4630			4623,27	21629,8	3	4
	4644			4637,8	21562	2	4
				4665,2	21435	2	3
	4681	4692		4680,8	21364	3	5
	4694			4702,2	21267	2	1
		4715		4709	21238	1	2
				4723,32	21171,5	4	3
	4736			4742,0	21088	4	4
	4756			4769,4	20967	2	2
	4796			4786,56	20891,9	4	4
				4820,8	20743	1	1
		4833		4831,34	20698,3	3	2
			Oxydflecke	4842,8	20649	1	3
				4851,5 R[1]	20612	2	6
				4852,8 V[2]	20607	2	6
				4856,8 R	20590	2	6
				4858,3 V	20583	2	6
		4862,5		4863,5 R	20561	2	6
4873	4873,5	4862,5		4865,0 V	20555	2	6
				4868,4 R	20541	2	6
				4869,9 V	20534	2	6
				4873,7 R	20518	2	4
				4875,9 V	20509	2	4
				4879,9 V	20492	2	3
				4884,2 V	20474	2	2
		4887		4888,4 V	20457	2	3
				4896,5	20423	2	2
		4932		4931,0	20280	1	2
				4942,5	20232,7	2	2
	4954			4949,0	20206	1	1
4974	4977			4965,6	20138,3	1	3
5019	5022			5012	19952	1	2

[1]) R nach Seite der langen Wellen abschattiert.

[2]) V nach Seite der kurzen Wellen abschattiert.

Lecoq λ	Eder u. Valenta λ	Hartley λ	Olmsted λ	Börsch λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	*S*	*J*
			5061		19759	1	1
				5065,207 Fe			
				5083,518 Fe			
5089	5089	5089,5	5086,51	5086,0	19661,7	1	6
				5098,885 Fe			
			5104		19592	1	1
			5134,0		19478	1	1
		5162	5185		19286	1	1
				5202,516 Fe			
				5208,776 Fe			
5215	5215		5214,5	5214,04	19179,0	3	7
				5215,353 Fe			
	5255		5233		19109	1	1
	5280		5264		18997	1	1
			5302,6		18859	1	2
5314	5316	5321	5318		18804	1	1
		5322					
				5340,121 Fe			
5346	5346	5356	5349,7	5349,4	18693,7	3	8
				5353,571 Fe			
				5371,734 Fe			
			5366		18636	1	2
				5372	18615	2	2
		5384	5388		18560	1	2
			5403	5403	18508	1	2
			5419		18454	1	2
				5424,290 Fe			
			5440		18382	1	1
5461	5460		5454		18335	1	3
			5467		18292	1	1
				5474,113 Fe			
5492	5493	(5499)	5492,70	5492,7	18206,0	3	10
		5503	5507	5508	18155	2	3
				5535,051 Fe			
				5538	18057	2	3
				5541,7 ?	18045	1	3
		5544	5544,5		18036	1	3
		5555		5553,0	18008	1	1
		5587		5569,840 Fe			
5613	5612	5619	5601,5	5600,5	17855	1	4
				5624, Fe			
			5644,3	4643,88	17718,3	3	9
5661	5660	5660	5659,0	5658,0	17674	1	2
				5672,8	17628	3	4
		5690	5680		17606	1	1
				5700,499 Fe			
		5697	5700,87	5700,7	17542	4	8
		5712		5701,772 Fe			
				5709	17516	4	5
5719	5720	5720		5720,9	17480	3	3
				5738	17426	4	3
			5757,0	5756,7	17371	1	3
5768	5768			5763,218 Fe			
				5777,4	17308,8	2	3
			5806,5	5807,0	17221	1	6

Lecoq λ	Edler u. Valenta λ	Konen u. Hagenbach λ	Olmsted λ	Börsch λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	*S*	*J*
5824	5827			5829,2	17155	2	2
				5833,3	17142,9	2	2
				5862,582 Fe			
		5864	5864,4	5864,4	17052	1	10
5881	5882			5883,7	16969	2	3
				5886,1	16989	3	4
				5899,3	16951	3	3
				? {5908	16922	?	} 2
				{5909,8	16921		
				5914,335 Fe			
5938	5938			5920,3	16891	2	2
				5970,0	16750	2	4
				5974,5?	16738	1	3
5995	5997	5985		5984,0	16711	2	4
				6009	16642	2	2
				6015	16625	1	2
				6019,7	16612	1	1
				6039,741 Fe			
6044	6044	6040		6040,0	16556	4	9
				6065,709 Fe			
				6066	16485	2	4
				6072	16469	1	2
				6077,9	16452	1	2
				6083,4	16438	2	3
		6100		6100,5	16392	3	5
				6102	16388	1	3
6108	6109			6106,3	16377	2	2
				6111,0	16364	1	2
				6116,3	16350	1	2
				6124,1	16329	2	3
				6129,6	16314	2	3
				6136,746 Fe			
				6137	16294	3	2
				6141,938 Fe			
				6141,9?	16282	1	3
		6161?		6165,0	16221	2	6
				6168,5	16211	2	3
6178	6177			6180,3	16180	2	3
				6191,779 Fe			
				6202,2	16123	2	3
				6215	16090	4	3
				6219,2	16079	4	3
				6224,8	16064	3	6
				6230,943 Fe			
				6253,121 Fe			
	6240			6259,5	15975	2	3
				6270,5	15948	1	3
				6274,0	15939	2	2
6297	6297	6291		6291,3	15895	3	8
				6301,718 Fe			
				6318,239 Fe			
				6328,9	15800	2	2
				6334,5	15786	2	3
				6340,5	15772	3	3
				6360,5	15722	3	3

Lecoq λ	Eder u. Valenta λ	Konen u. Hagenbach λ	Olmsted λ	Börsch λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	S	J
				6365	15711	1	1
				6370,6	15697	2	2
				6385,2	15661	2	2
				6388,5	15653	2	3
				6393,820 Fe			
				6400,148 Fe			
				6422	15571,4	2	4
				6436,5	15536	—	—
6448	6450			6440,1	15528	3	3
				6462,965 Fe			
6499	6497			6493,44	15400,2	4	9
				6495,213 Fe			
				6497,128 Fe			
				6514	15351	2	2
				6522,5	15331	3	2
				6529	15316	3	1
				6553,5	15259	2	1
				6565,5	15231	1	3
				6582,1?	15193	—	—
				6593,5	15166	1	1
				6637	15066		2
				unsicher { 6716	14890		3
				6755,5	14803		
				6785,5	14737		
				6796	14715		
6819	6820				14664		
				7101	14083		

Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Banden.

Meine Messungen geben im Verein mit den Olmstedschen einen genauen Überblick über eines der bandenreichsten Spektren vom Ultraviolett bis Rot. Bei näherer Untersuchung der Schwingungszahlen ergeben sich zahlreiche gesetzmäßige Beziehungen für die Anordnung der Bandenköpfe. Das von Olmsted für die Lagerung der Banden aufgestellte System enthält sechs einzelne Serien, die angenähert nach dem dritten Deslandresschen Gesetze gebaut sind; schreibt man diese („Longitudinal")-Serien mit den höchsten Intensitäten beginnend nebeneinander, ähnlich wie es in Tafel I geschehen ist, und bildet man die Differenzen, so stellt jede Horizontalreihe eine „Querserie" dar. Das System baut sich auf einer Hauptlongitudinal- und einer Hauptquerserie auf. In ersterer „sind die zweiten Differenzen sehr klein und nahezu konstant, und die Intensitäten, die größten des ganzen Systems, bilden eine Kurve (ihre Entstehung ist weiter unten beschrieben), welche konvex nach der oberen Seite

ist". Der Vermutung, daß das konkave Stück von 19500—21000 hauptsächlich durch die Unempfindlichkeit der Films in dieser Gegend hervorgebracht werden soll, möchte ich mit Rücksicht auf den weiteren Verlauf dieser und der anderen Intensitätskurven nicht beitreten. Die Hauptquerserie ist dadurch charakterisiert, daß sie annähernd konstante erste Differenz hat.

Es gelang mir durch Einfügen neuer Kanten das Olmstedsche System von 67 auf etwa 150 Glieder zu erweitern, wobei mir die gleich zu besprechenden Kantenkurven gute Dienste leisteten.

Tafel I und II lassen die gesetzmäßigen Beziehungen und die Anordnung der Longitudinal- und Querserien erkennen. Es lag nahe, die von Deslandres für die Lagerung der Stickstoffbanden aufgefundenen Gesetze für das vorliegende Spektrum zu prüfen. Die Köpfe der Bänder sollen Serien bilden, deren Schwingungszahlen der Gleichung $N = a \pm bn^2$ genügen. Die Linien jeder Bande werden durch dieselbe Formel mit anderen Konstanten ausgedrückt. Für alle Linien des Spektrums gilt also die Gleichung $N = Am^2 + Bn^2 + C$, wo die Quadrate der Konstanten C für verschiedene Bandenserien eine arithmetische Reihe bilden und A eine Funktion von n^2 und p^2 ist (p bedeutet eine ganze Zahl). Die Gleichung ist also zu schreiben:

$$N = f(n^2, p^2)\, m^2 + Bn^2 - \sqrt{Cp^2 + \gamma}.$$

Im vorliegenden Falle konnte ich nur die angenäherte Gültigkeit der Formel $N = a - bn^2$ für die fünf ersten Longitudinalserien feststellen (vgl. Tabelle S. 19ff.). Die Konstante A wächst bis zur dritten Serie und sinkt für die vierte und fünfte etwa auf den Wert für die zweite zurück. Die Konstante b, also auch die zweite Differenz, ist in Serie II, IV und V fast gleich; für Serie I und III ergeben sich ähnliche Werte.

Die ersten Differenzen der Querserien erreichen ihren höchsten Wert bei den der Hauptlongitudinalserie angehörenden Gliedern. Dieser Wert wächst von Serie zu Serie von der Hauptquerserie aus nach Rot hin. In demselben Sinne wachsen die weiteren entsprechenden Glieder der Querserien. Geht man von der Hauptquerserie die einzelnen Querserien nach Rot hin durch, so ist im allgemeinen in jeder einzelnen Querserie, die zweite Differenz klein und negativ beim Fortschreiten von der Hauptlongitudinalserie aus. Dasselbe findet Olmsted. Die nach Blau hin liegenden Serien sind zu

unsicher und lückenhaft um Sicheres über den Verlauf dieser Differenz auszusagen.

In einzelnen Fällen geben die „Kantenkurven“ unmittelbaren Aufschluß über die Verhältnisse der Differenzen. Ihre Entstehung ergibt sich an Hand der Zeichnung. Auf parallelen Linien, die je eine Longitudinalserie darstellen, sind die Orte der einzelnen Bandenköpfe nach Schwingungszahlen eingetragen. Verbindet man entsprechende Punkte, wie es in der Zeichnung geschehen ist, so

Serie I.

$a = 54882{,}8 \quad b = 1{,}65216.$

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
133	25933	25657,5	+275	145	20138,3	20145,9	— 7,6
134	25488	25216,4	+272	146	19661,7	19665,1	— 3,4
135	24948	24772,0	+176	147	19179,0	19181,0	— 2,0
136	24460	24324,2	+136	148	18693,7	*	0
137	23941	23873,2	+ 68	149	18206	18203	+ 3
138	23428	23419	+ 9	150	17718	17709	+ 9,3
139	22956	22961	— 5	151	17221	17212	+ 9
140	22483	22500	— 17	152	16711	*	0
141	22036	*	0	153	16180	16207	—27
142	21562	21568	— 6	154	15661	15700	—39
143	21088	21098	— 10	155	15166	15189	—23
144	20612	20623	— 11	156	14664	14676	—12

Serie II.

$a = 60562{,}7 \quad b = 1{,}38880.$

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}\cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
161	24567	24563,4	+4	173	18997	*	0
162	24118	24114,8	+3	174	18508	18515	— 7
163	—	23663,5	—	175	18036	18031	+ 5
164	—	23209,3	—	176	17542	17543	— 1
165	22752	22752,4	—0,4	177	17052	17053	— 1
166	22292,7	*	0	178	16556	16560	— 4
167	21827,5	21830,2	—2,7	179	16064	*	0
168	21364	21365	—1	180	15571	15565	+ 6
169	20891,9	20897,0	—5,1	181	15066	15064	+ 2
170	20423	20426	—3	182	—	14560	—
171	19952	19953	—1	183	14083	14053	+30
172	19478	19476	+2				

Serie III.

$a = 64453{,}9 \quad b = 1{,}25121.$

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
177	25257	25254,7	— 2,3	189	19759	*	0
178	24753	24810,5	—	190	19286	19285	+ 1
179	24360	24363,9	— 3,9	191	18804	18808	— 4
180	—	23914,7	—	192	18335	18329	+ 6
181	23463	*	0	193	17855	17848	+ 7
182	23008	23009	— 1	194	17371	17363	+ 8
183	22551	22552	— 1	195	16891	16877	+ 14
184	22092,7	22092,9	— 0,2	196	16392	16387	+ 5
185	21629,8	21631,2	— 1,4	197	15895	*	0
186	21171,5	21167,0	+ 4,5	198	15400	15401	— 1
187	20698,3	20700,3	— 2,0	199	14890	14904	— 14
188	20233	20231	+ 2				

Serie IV.

$a = 59060{,}7 \quad b = 1{,}39882.$

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
156	25048	25019	+ 29	168	19592	19580	+ 12
157	24610	25591,1	+ 19	169	19109	*	0
158	—	24140,5	—	170	18636	18635	+ 1
159	23701	23697	+ 4	171	18155	18158	— 3
160	23239	23251	— 12	172	17674	17678	— 4
161	22806	22802	+ 4	173	—	17195	—
162	22350	*	0	174	—	16710	—
163	21893,2	21895,4	— 2,2	175	16221	*	0
164	21435	21438,0	— 3	176	15722	15731	— 9
165	20967	20978	— 11	177	15231	15237	— 6
166	—	20515	—	178	14737	14740	— 3
167	—	20049	—				

Serie V.

$a = 59543{,}3 \quad b = 1{,}37349.$

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
160	24397	24382	+ 15	167	21238	*	0
161	23941	*	0	173	18454	18436	+ 18
162	23501	23501	0	174	—	17960	—
163	23063	23051	+ 12	175	17480	*	0
164	22595	22602	— 7	176	16989	16998	— 9
165	22155	21150	+ 5	177	16485	16513	— 28
166	21700	21695	+ 5	178	15975	16025	— 50

Serie VI.

$a = 35046,8$ $b = 3,73249$.

Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
53	24640	24562	+78	67	18292	*	0
54	24180	24163	+17	70	16750	16758	— 8
55	23756	*	0	71	16211	16229	— 18
56	23321	23342	—21	72	15697	*	0
57	22850	22920	—70	73	15194	16156	+ 38
59	21975,4	22054	—79	74	14715	16607	+108

Konstanten.

Serie	(*m*)	*a*	*b*	berechnet aus:
I	(140)	54882,8	1,65216	141, 148, 152
II	(165)	60562,7	1,38880	166, 173, 179
III	(182)	64453,9	1,25121	181, 189, 197
IV	(160)	59060,7	1,39882	162, 169, 175
V	(162)	59543,3	1,37349	161, 167, 175
VI	(55)	35046,8	3,73249	55, 67, 72

entstehen zwei Kurvensysteme; eines derselben verdeutlicht die Querserien aus Tafel I, durch das andere werden die Köpfe zu neuen Querserien geordnet.

Die Schnittpunkte der entsprechenden Kurven liegen auf parallelen Graden und bestimmen den Ort eines Bandenkopfes. Für die Hauptquerserie ist die Kantenkurve eine gerade Linie; die anderen Kurven sind entsprechend dem ungleichmäßigen Wachsen der einzelnen Differenzen gekrümmt. Aus der Zeichnung geht ferner hervor, daß sich noch an einigen Stellen Kanten befinden müssen, die sich bisher der Beobachtung entzogen haben. Andererseits scheint die Unvollständigkeit der Serien in der Mitte von der fünften Serie ab in dem Verlauf der Kantenkurven seine Erklärung zu finden, die in dieser Gegend zum großen Teile seitlich abgebogen sind.

Olmsted hat zum erstenmal nachgewiesen, daß sich die Intensitäten in einer Bandenserie regelmäßig ändern. Diese Gesetzmäßigkeit drückt sich in den Wellenzügen der Zeichnung aus. Sie wurden

Tafel I.

	I		II		III		IV		V		VI
Hauptlongitudinal-serie	25933										
	485										
	25448				25257						
	500				504						
	24948		24567	186	24753	295	25048				
	2·503		449		393		438				
	23941	177	24118?	242	24360	250	24610				
	513		3·455		2·448		2·454				
	23428								24397	243	24640
	472								456		460
	22956				23463	238	23701	240	23941	239	24180
	473				455		462		440		424
	22483	269	22752	255	23008	231	23239	262	23501	255	23756
	447		459		457		433		438		435
Haupt-querserie	22036	257	22292,7	258	22551	255	22806	257	23063	258	23321
	474		465,2		458		456		468		471
	21562	266	21827,5	265,2	22092,7	257	22350	245	22595	255	22850
	474		464		462,9		457		440		2·438
	21088	276	21364	266	21629,8	263,4	21893,2	262	22155,2		
	476		472		458,3		458		455		
	20612	280	20891,9	279,6	21171,5	263	21435	265	21700	275	21975,4
	474		469		473,2		468		462		8·460
	20138,3	285	20423	275	20698,3	269	20967	271	21238		
	476,6		471		465		3·458		6·464		
	19661,7	290	19952	281	20233						
	483		474		474						
	19179	299	19478	281	19759						
	485		481		473						
	18693,7	303	18997	289	19286	306	19592				
	488		489		482		483				
	18206	302	18508	296	18804	305	19109				
	488		472		469		473				
	17718,3	318	18036	299	18335	301	18636				
	497		494		480		481				
	17221	321	17542	313	17855	300	18155	299	18454		
	510		490		484		481		2·487		
	16711	341	17052	319	17371	303	17674				18292
	531		496		480		3·484				3·514
	16180	376	16556	335	16891				17480		
	519		492		499				491		
	15661	403	16064	328	16392				16989		
	495		493		497				504		
	15166	405	15571	324	15895	326	16221	264	16485	265	16750
	502		505		495		499		510		539
	14664	402	15066	334	15400	322	15722	253	15975	236	16211
			2·491		510		491				514
					14890	341	15231				15697
							494				503
			14083				14737				15104
											479
											14715

Tafel I.

	VII		VIII		IX		X		XI		XII
345	24985										
	2·500										
			[24753]								
			447								
228	23984	322	24306								
	2·420		464								
(260)		(260)	23842	243	24085	221	24306				
			469		14·461		14·450				
293	23143	230	23373								
	9·509		9·501								
268	18560	299	18859								
	503		5·554								
	18057										
	541										
	17516										
	520										
246	16996				17623	385	18008				
	558				672		700				
227	16438				16951	357	17308	298	17606	439	18045?
	499				657		2·754		685		890
242	15939	151	16090	204	16294				16921	234	17155
	588		562		641				842		861
157	15351	177	15528	125	15653	147	15800	279	16079	215	16294
			725						848		963
			14803						15231	100	15331

durch Verbindung der Endpunkte der einzelnen Strecken, die die Lage eines Bandenkopfes bezeichnen sollen und deren Länge der Intensität der Banden proportional ist, erhalten. Die Intensitäten sind am stärksten in der Hauptserie und nehmen in den folgenden immer mehr ab. „Denkt man sich die Linien, welche die Köpfe der Banden in der Zeichnung darstellen, gedreht, so daß sie senkrecht zur Ebene des Papieres stehen, so würde die Fläche, die man durch ihre Endpunkte hindurchlegen kann, gewellt sein und etwa ähnlich einer Wasserfläche, über welche zwei Wellensysteme fortlaufen, welche einen spitzen Winkel miteinander bilden" (Olmsted).

Ursprung der Banden.

Es erübrigt noch auf den Ursprung der erhaltenen Banden einzugehen. Wie aus dem geschichtlichen Teil hervorgeht, ist das erhaltene Bandenspektrum nach dem Vorgange von Mitscherlich vielfach als Verbindungsspektrum von Bariumoxyd aufgefaßt worden. Folgende Gründe aber sprechen dafür, daß die Banden durch das Metallmolekül hervorgerufen werden.

1. Es gibt andere Metalle, die ein ähnliches Bandenspektrum geben, z. B. Silber und Gold bei einer Temperatur, bei der die betreffenden Oxyde nicht bestehen können.

2. Das Aussehen und die Anordnung der Bänder zeigt große Ähnlichkeit mit den Metallbändern von Blei und Antimon überhaupt mit fast allen Banden, die durch einfache Molekeln hervorgerufen werden.

3. Höller erhält dasselbe Spektrum mit Bariumkarbonat im Kohlebogen; da die glühende Kohle eines der besten Reduktionsmittel ist, ist die Bildung eines Oxydspektrums unwahrscheinlich.

4. Im Spektrum der Kalziumhaloidverbindungen treten ähnlich gebaute Banden auf, die sich aber vollständig in ihrem Aussehen von dem Oxydband, das sich im Spektrum von Kalziumnitrat zeigt, unterscheiden. Bei der großen Verwandtschaft zu Kalzium läßt sich Ähnliches für Barium erwarten.

5. Olmsted hat in der Tat in Bariumhaloidspektren eine Gruppe von diffusen eng aneinanderliegenden Bändern „Oxydflecke" gefunden, die dem Kalziumoxydband entsprechen und die er dem Verbindungsspektrum von Bariumoxyd zuschreibt.

Aufnahmen am grofsen Gitter.

Meine Aufnahmen am großen Gitter umfassen das Gebiet von 5050—6700 A. Das ganze Gebiet ist von tausenden von Linien durchzogen, die besonders im Grün und Rot Häufungsstellen bilden. Alle Banden sind meist in zwei Serien aufgelöst; die Linien laufen von der Kante an in stets wachsendem Abstand nach Rot hin. Durch die Übereinanderlagerung der Serien ist stellenweise die Ausmessung derselben sehr gehindert. Von den Kanten konnte ich bei dieser Dispersion nur die stärksten messen und auch dann nur, wenn der Untergrund ziemlich frei von Serienlinien war; anderenfalls war es schwer, Kanten von zufälligen Häufungsstellen zu unterscheiden. Da die Serien kräftig und deutlich hervortreten, glaubte ich durch Ausmessung einiger Serien genauere Aufschlüsse über ihren Bau geben zu müssen.

Das erste Deslandressche Gesetz drückt sich bekanntlich in der Gleichung $N = a \pm bm^2$ aus. a ist die Schwingungszahl des Bandenkopfes, b eine Konstante, m durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an, wobei N die Schwingungszahl aufeinanderfolgender Serienlinien darstellt. In den meisten Fällen wandte ich die von Fabry etwas modifizierte Formel $N = a \pm (bm + c)^2$ an. Da die Kanten nach Rot abschattiert sind, gilt für sie die Gleichung $N = a - (bm + c)^2$.

Die Konstanten lassen sich auf verschiedene Weise berechnen. Ich bestimmte sie aus je drei Gleichungen. Nimmt man zur Berechnung drei Schwingungszahlen, die nahe am Anfang der Serie liegen, so machen sich die kleinsten Messungsfehler im weiteren Verlauf der Serie in immer wachsendem Maße geltend. Da außerdem die Serien im allgemeinen zu kurz sind, um weitere Aufklärung über die Abweichungen vom Deslandresschen Gesetze im Sinne Thieles zu erhalten, zog ich es vor, die Konstanten aus drei weit auseinanderliegenden Schwingungszahlen zu berechnen. Wie aus den Tabellen ersichtlich, wird auf diese Weise eine ziemliche Annäherung zwischen gemessenen und berechneten Werten erreicht.

Die Bande 5085,65 beginnt mit einer starken Linie, die man fast als Doppellinie ansehen könnte. Von ihr laufen zwei Serien A und B parallel zueinander, schöne Paare bildend nach Rot hin. Sie sind noch nach Überdeckung durch die Kante 5349,38 eine Strecke

weit zu verfolgen. Der für die Kante berechnete Wert, stimmt gut mit dem gemessenen überein.

Serie C bot für die Messung mancherlei Schwierigkeiten, die Linien sind zwischen vielen anderen eingebettet und heben sich nur durch ihre Intensität hervor. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten ist bei dieser Serie am schlechtesten. Aus $a = 18609{,}08$ berechnet sich die Kante zu 5373,72 Å, gemessen 5372. Nach Deslandres Forderung müßten zwei auf die Kante zulaufende gleichgebaute Serien vorhanden sein, in diesem Falle ergaben sich keine Andeutungen dafür.

Serie D ist ähnlich gebaut. Zwischen 5660 und 5707 treten ihre Linien deutlich hervor. Der aus a berechnete Kopf zeigt eine erfreuliche Übereinstimmung mit dem gemessenen. Auch hier müßten nach Deslandres zwei Serien vorhanden sein, und es finden sich in der Tat bestätigende Andeutungen dafür. Schon von 5707 an macht sich eine Verbreiterung der Linien bemerkbar. Wenn man bedenkt, daß in einzelnen Fällen dieselben Andeutungen bei kleiner Dispersion festzustellen sind, wo die Anwendung größerer Dispersion die Richtigkeit der Vermutung beweist, muß man auch hier die Existenz zweier Serien annehmen, die so nahe aneinanderliegen, daß sie trotz der gewaltigen Dispersion nicht zu trennen sind. Eine weitere Bestätigung wird sich bei Besprechung der Serie G ergeben.

Die Serien E und F laufen als Doppelserien von der Kante 6291,30 aus. Ihre Übereinstimmung mit den aus der Fabryschen Formel berechneten Werten ist besonders gut.

Die Serie G zieht sich von dem scharfen Bandenkopf 6493,45 nach Rot hin. Die Schwingungszahlen der einzelnen Linien ließen sich am besten durch die einfache Deslandressche Formel $N = a - bn^2$ ausdrücken. Meine Messungen reichen von $n = 16$ bis $n = 34$. In ihrem weiteren Verlaufe ist die Serie von Höller berechnet. Der spätere Zerfall in eine Doppelserie läßt sich hier deutlich verfolgen. Etwa bei 6600 verbreitern sich die Linien. Von 6610 an lassen sich deutlich zwei Komponenten erkennen, deren Abstand ständig wächst.

Aus dieser Besprechung geht hervor, daß sich jede Bande meist aus zwei parallel laufenden, nahezu identischen Serien aufbaut, wie es das zweite Deslandressche Gesetz verlangt.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß für kleinere Abschnitte der Serien das erste Deslandressche Gesetz gut stimmt.

In Tabelle 2 gebe ich eine Zusammenstellung der ermittelten Konstanten und der Ordnungszahlen der zu ihrer Berechnung verwandten Linien. In Tabelle 3 sind die aus *a* berechneten Wellenlängen für die Bandenköpfe mit den gemessenen zusammengestellt.

Serie A.

$a = 19179{,}196 \quad b = 0{,}24384 \quad c = 16{,}27816.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
5272,347	18966,88	18966,87	+0,01	−7
76,356	952,47	952,42	+0,05	−5
78,436	945,00	945,02	−0,02	−4
80,529	937,50	937,50	0,00	−3
81,815	929,88	929,86	+0,02	−2
83,940	922,10	922,10	+0,00	−1
87,029	914,22	914,22	0,00	0
89,278	906,17	906,22	−0,05	+1
91,583	897,96	998,10	−0,14	2
96,118	881,75	881,51	+0,24	4
98,511	873,22	873,04	+0,18	5
300,938	864,59	864,44	+0,15	6
03,417	855,77	855,73	+0,04	7
05,900	846,94	846,90	+0,04	8
08,433	837,95	837,95	0,00	9
13,590	819,67	819,69	−0,02	11
16,218	810,36	810,39	−0,03	12
18,866	801,00	800,96	+0,04	13
21,567	791,47	791,46	+0,01	14
24,386	781,55	781,76	−0,21	15
27,077	772,02	771,98	+0,04	16
29,887	762,12	762,08	+0,04	17
32,744	752,07	752,05	+0,02	18
35,634	741,92	741,92	0,00	19
38,566	731,62	731,66	−0,04	20
41,530	721,23	721,28	−0,05	21
44,521	710,75	710,79	−0,04	22
47,545	700,17	700,17	0,00	23
50,686	689,19	689,44	−0,25	24

Serie B.

$a = 19177{,}659 \quad b = 0{,}24536 \quad c = 16{,}13461.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
5271,763	18969,00	18969,81	−0,81	−7
73,458	962,89	962,67	+0,22	−6
75,535	955,42	955,42	0,00	−5
77,565	948,13	948,04	+0,09	−4

Serie B. Fortsetzung.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungs-zahl
5279,660	18940,61	18940,55	+0,06	−3
81,815	932,89	932,93	−0,04	−2
83,940	925,27	925,19	+0,08	−1
86,157	917,33	917,33	0,00	0
88,382	909,38	909,36	+0,02	+1
90,628	901,35	901,26	+0,09	2
92,945	893,07	893,04	+0,03	3
95,299	884,67	884,70	−0,03	4
97,657	876,27	876,24	+0,03	5
302,491	859,06	858,98	+0,08	7
05,019	850,03	850,14	−0,11	8
07,518	841,12	841,12	0,00	9
10,074	832,13	832,14	−0,01	10
12,666	822,94	822,96	−0,02	11
15,290	813,65	813,66	−0,01	12
17,964	804,12	804,33	−0,21	13
20,670	794,63	794,76	−0,13	14
23,388	785,03	785,03	0,00	15
26,181	775,18	775,24	−0,06	16
28,986	765,30	765,34	−0,04	17
31,695	755,76	755,31	+0,45	18
34,701	745,19	745,17	+0,02	19
37,632	734,90	734,90	0,00	20
40,593	724,50	724,50	0,00	21
43,602	713,97	714,01	−0,04	22
46,647	703,31	703,38	−0,07	23
49,791	692,32	692,63	−0,31	24
52,798	681,82	681,75	+0,07	25

Serie C.

$a = 18609,084 \quad b = 0,1796 \quad c = 27,4415.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungs-zahl
5588,262	17894,66	17894,96	−0,30	−2
97,206	866,06	865,87	+0,19	−1
600,344	856,05	856,05	0,00	0
03,526	845,91	846,16	−0,25	+1
06,649	835,97	836,24	−0,27	2
09,696	826,27	826,20	+0,07	3
12,900	816,10	816,10	0,00	4
19,332	795,71	795,69	+0,02	6
22,502	785,62	785,62	0,00	7
25,871	775,03	775,03	0,00	8
29,230	764,42	764,72	−0,30	9

Serie D.

$a = 17717,913 \quad b = 0,23797 \quad c = 9,23494.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
5665,987	17649,18	17649,30	−0,12	−4
667,266	645,19	645,31	−0,12	−3
669,937	636,88	636,98	−0,10	−1
671,304	632,63	632,63	0,00	0
672,748	628,14	628,18	−0,04	+1
674,246	623,49	623,61	−0,12	2
675,741	618,84	618,93	−0,09	3
677,278	614,07	614,04	+0,03	4
680,466	604,19	604,22	−0,03	6
682,113	599,08	599,08	0,00	7
683,825	593,79	593,94	−0,15	8
685,552	588,44	588,48	−0,04	9
687,316	582,97	583,01	−0,04	10
689,108	577,45	577,43	+0,02	11
690,972	571,69	571,73	−0,04	12
692,863	565,85	565,92	−0,07	13
694,763	559,99	559,99	0,00	14
696,727	553,94	553,96	−0,02	15
698,698	547,87	547,81	+0,06	16
700,750	541,37	541,54	−0,17	17
702,808	535,22	535,16	+0,06	18
704,957	528,62	528,67	−0,05	19
707,075	522,12	522,07	+0,05	20

Serie E.

$a = 15890,098 \quad b = 0,23753 \quad c = 9,05506.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
6325,869	15808,10	15808,10	0,00	0
327,625	803,72	803,74	−0,02	1
329,425	799,22	799,28	−0,06	2
331,259	794,66	794,69	−0,03	3
333,131	789,98	789,99	−0,01	4
335,059	785,18	785,18	0,00	5
337,048	780,22	780,27	−0,05	6
339,060	775,21	775,22	−0,01	7
341,116	770,09	770,09	0,00	8
343,239	764,81	764,82	−0,01	9
345,401	759,45	759,45	0,00	10
347,639	753,89	753,96	−0,07	11
349,946	748,16	748,63	−0,47	12

Serie F.

$a = 15893{,}368 \quad b = 0{,}23169 \quad c = 9{,}16612.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
6325,370	15809,35	15809,35	0,00	0
327,092	805,05	805,05	0,00	1
328,850	800,66	800,64	+0,02	2
330,663	796,13	796,13	0,00	3
332,514	791,52	791,51	+0,01	4
334,417	786,77	786,77	0,00	5
336,351	781,95	781,94	+0,01	6
338,319	777,08	776,99	+0,09	7
340,364	771,97	771,94	+0,03	8
342,441	766,80	766,78	+0,02	9
344,570	761,51	761,51	0,00	10
346,901	755,72	756,13	−0,59	11
348,883	750,80	750,65	+0,15	12

Serie G.

$a = 15399{,}550 \quad b = 0{,}05249.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
6499,355	15386,14	15386,14	0,00	16
501,712	380,56	380,60	−0,04	19
502,561	378,56	378,56	0,00	20
503,470	376,41	376,41	0,00	21
504,436	374,12	374,15	−0,03	22
505,430	371,77	371,78	−0,01	23
506,481	369,29	369,29	0,00	24
507,557	366,75	366,75	0,00	25
508,694	364,07	364,07	0,00	26
509,878	361,27	361,29	−0,02	27
511,090	358,41	358,41	0,00	28
512,355	355,43	355,41	+0,02	29
513,678	352,31	352,31	0,00	30
516,405	345,88	345,80	+0,08	32
517,833	342,52	342,39	+0,13	33
519,317	339,03	338,87	+0,16	34

Tabelle 2.
Konstanten der Delandresschen Gleichungen.

Serie	a	b	c	berechnet aus:
A	19179,196	0,24384	16,278	0, 9, 19
B	19177,659	0,2454	16,135	0, 9, 21
C	18609,084	0,1796	27,442	0, 4, 8
D	17717,913	0,2380	9,235	0, 7, 14
E	15890,098	0,2375	9,055	0, 5, 10
F	15893,368	0,2317	9,166	0, 5, 10
G	15399,550	0,05249		20, 25, 30

Tabelle 3.
Kanten:

aus *a* berechnet	gemessen
5213,98 5214,40	5214,04
5373,72	5372
5644,00	5643,88
6293,22 6291,93	6291,30
6493,69	6493,44

Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Bariumchlorid, -bromid und -jodid.

Die Verbindungsspektren der Bariumhalogenverbindungen wurden zuerst von Mitscherlich untersucht (1864), der auch zuerst die Existenz von Verbindungsspektren nachwies; er gibt mehrere gute Zeichnungen bestimmt, aber keine Wellenlängen. Lecoq (1874) untersucht eine große Anzahl von Verbindungen in Flamme und Funken zwischen flüssigen Elektroden und gibt außer Zeichnungen auch die Wellenlängen der gemessenen Banden an. In guter Übereinstimmung mit ihm stehen die Messungen von Olmsted (1906), dessen Arbeit neben der Beschreibung der einzelnen Banden ihre gesetzmäßigen Beziehungen zueinander und zu den entsprechenden Kalzium- und Strontiumverbindungen enthält. Da ich in folgendem nur die Struktur der Banden behandeln will, worüber meines Wissens noch keine Arbeiten vorliegen, so bin ich nur bei den drei Banden, die ich bei der großen Dispersion messen konnte, auf frühere Werte und Beschreibungen eingegangen. Ich untersuchte die Spektra von Bariumchlorid-, -bromid und -jodid nach Aufnahmen am 6,6 m-Gitter. Eine neunstündige Aufnahme des Bariumchloridspektrums fand ich im Institut vor. Die Bromid- und Jodidaufnahmen boten mehr Schwierigkeit, da diese Salze in der heißen Flamme sehr stark dissoziieren und das Verbindungsspektrum fast ganz zurückgedrängt wird. Die Dissoziierung wird zurückgehalten nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage, wenn freies überschüssiges Brom bwz. Jod in der Flamme vorhanden ist, was man in älteren Arbeiten durch die direkte Zuführung dieser Elemente zu erreichen suchte. Ich erzielte gute Erfolge mit einem Zusatz von Brom- bzw. Jodammonium (30—40$^0/_0$) zu dem betreffenden Salz.

Die Anordnung der Leuchtgassauerstoffflamme und der übrigen Vorrichtungen war analog der früher beschriebenen. Besonders bewährte sich der Schüttelapparat, der den beliebigen Zusatz des Ammoniumsalzes gestattete. Die Belichtungszeit schwankte zwischen 9 u. 11 Stunden. Es kamen orthochromatische Platten von Schleußner zur Verwendung, die mit „Rodinal" entwickelt und in der gewöhnlichen Weise fixiert wurden. Die Ausmessung geschah wie oben angegeben. Die Genauigkeit, die für die Anfänge der Serien ± 0,01 Å beträgt, nimmt im weiteren Verlauf der Serien im allgemeinen ab. Zu erwähnen ist noch, daß auf der Platte mit dem Bariumchloridspektrum das Eisenspektrum zum Vergleich nicht verwendet werden konnte; ich benutzte einige auf einer anderen Platte möglichst genau gemessene Bariumlinien als Normalen.

Bariumchlorid.

Von dem Verbindungsspektrum sind auf der Platte zwei Bänder sichtbar bei 5139,08 und 5242,2. Das erstere ist in etwa vier ziemlich scharfe Linien aufgelöst, die in wachsendem Abstande nach Blau verlaufen. Das Maximum der Intensität fallt mit dem Bandenkopfe zusammen. Zwischen der zweiten und ersten Linie ist eine Schwärzung auf der Platte vorhanden, die sich um etwa 1,5 Å über die erste Linie hinaus nach der langwelligen Seite des Spektrums fortsetzt. Da sich in dieser Gegend keine „Oxyd"bande befindet, ist es möglich, daß diese Bande ebenfalls zum Bariumchloridspektrum gehört. Diese Auffassung läßt sich zum Teil mit der Beschreibung von Olmsted in Einklang bringen. Über die Bande bei 5242,2 will ich keine bestimmten Angaben machen.

Folgende Tabelle gibt die Werte für die ersten Serienlinien:

Olmsted	*i*	Börsch	Differenz
5137,8	10	5139,08	
		37,90	1,18
		36,62	1,28

Bariumbromid.

Wesentlich mehr ergab sich bei den Aufnahmen des Bariumbromidspektrums. Auch hier waren nur die stärksten Bänder sichtbar, doch ließ sich ihre Struktur ermitteln. Die beiden Bänder bei

5208,253 und 5359,85 sind aufgelöst und nach Blau abschattiert. Bei beiden erscheint die dritte Serienlinie verbreitert und verstärkt, so daß vielleicht bei kleinerer Dispersion der Eindruck einer zweiseitig abschattierten Bande hervorgerufen werden kann, was Olmsted bei diesen Banden annimmt. Intensität und Schärfe nimmt nach meinen Aufnahmen mit obiger Ausnahme gleichmäßig ab.

Die Serienlinien ließen sich durch die einfache Deslandressche Gleichung $N = a + b m^2$ ausdrücken. Zur Berechnung der Konstanten benutzte ich drei Gleichungen, aus denen ich zunächst m bestimmte. Die auffallend großen Werte für m wurden auf die nächste ganze Zahl abgerundet und dieser abgerundete Wert weiter in Rechnung gesetzt. Wenn durch diese Berechnungsart der Sinn der Konstanten a verloren geht, so glaubte ich sie doch anwenden zu müssen, da hierdurch die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erzielt wurde. Gegen Schluß der Serie β treten ziemlich große positive Differenzen auf. Dies dürfte einerseits in der ungenaueren Messung der immer schwächer werdenden Linien, andererseits in der von Thiele näher ausgedrückten Ungenauigkeit der Deslandresschen Formel begründet sein. Folgende Tabellen geben die gefundenen Werte.

Banden:

Lecoq	Olmsted	i	Börsch
α) 5358	5360,3	10	5359,85
β) 5206	5208,2	8	5208,24

Serie α.

$a = 18579{,}80 \quad b = 0{,}026562.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
5359,85	18657,25	16657,25	0,00	54
359,00	660,20	660,15	+0,05	55
358,20	662,99	663,10	−0,11	56
357,36	665,92	666,10	−0,18	57
356,40	669,25	669,15	+0,10	58
355,54	672,26	672,26	0,00	59
354,54	675,74	675,42	+0,32	60
353,74	678,54	678,64	−0,10	61
352,83	681,70	681,90	−0,20	62
351,82	685,22	685,22	0,00	63

Serie β.

$a = 18927,66 \quad b = 0,0161366.$

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.	Ordnungszahl
5208,24	19200,36	19200,36	0,00	130
207,13	204,43	204,57	−0,14	131
205,98	208,69	208,58	+0,11	132
204,75	213,22	213,10	+0,12	133
203,62	217,38	217,40	−0,02	134
202,43	221,80	221,75	+0,05	135
201,31	225,94	226,11	−0,17	136
200,07	230,52	230,52	0,00	137
198,77	235,30	234,96	+0,34	138
197,47	240,12	239,42	+0,70	139
196,30	244,46	244,93	−0,47	140
195,03	249,17	248,46	+0,71	141
193,80	253,71	253,17	+0,54	142
192,51	257,77	257,63	+0,14	143
191,50	262,26	262,26	0,00	144
190,05	267,64	266,82	+0,82	145
188,83	272,17	271,62	+0,55	146
187,47	277,24	276,31	+0,93	147

Konstanten der Deslandresschen Gleichungen.

Serie	*a*	*b*	berechnet aus:
α	18579,80	0,02656	54, 59, 63
β	18927,66	0,01614	130, 137, 144

Bariumjodid.

Bei den Aufnahmen des Bariumjodidspektrums, die ich nach zehnstündiger Belichtung erhielt, trat in störender Weise das Bandenspektrum des Bariums sehr stark auf. Ich erhielt auch hier nur die stärksten Bänder, die nach Olmsted bei 5608,5 und 5611,3 liegen; sie scheinen ähnlich gebaut zu sein wie die Bariumbromidbanden, sind aber viel schmäler und unschärfer.

Auf Messungen habe ich wegen ihres unscharfen Charakters und der störenden Überlagerungen verzichten müssen.

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. Compt. Rend. **103.** 375—279. 1886.

— Loi de répartition des raies et des bandes communes a plusieurs spectres de bandes. Analogie avec le loi de succession des sons d'un corps solide. Compt. Rend. **104.** 972—976. 1887.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I.** u. **II.** Leipzig 1900 und 1902.

— Spektralanalyse. Springer, Berlin 1883.

— Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **3.** 195—203. 1900.

— Defects of Rowlands scale of wave lengths. **74.** Vers. Brit. Ass.

H. A. Rowland, A preliminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago.

G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtung. Pogg. Ann. **CX.** 161—189. 1860, **CLV.** 230—252, 366—384. 1875.

A. Mitscherlich, Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **166.** 499—507. 1862.

— Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 459—488. 1864.

J. Plücker und S. W. Hittorf, Phil. Trans. **155.** 1—29. 1865.

Lecoq de Boisbaudran, Spektren von Halogenverbindungen. Compt. Rend. **70.** 974—977. 1870.

— Spectres lumineux. Gauthier Villars, Paris 1874.

J. N. Lockyer, Bariumsalze in der Flamme. Proc. of the Roy. Soc. **43.** 117 bis 156. 1887.

W. N. Hartley, Sulfate der Erdalkalimetalle. Proc. Roy. Soc. **54.** 5—7. 1893. — Phil. Trans. A. **185.** 161—212. 1894.

J. M. Eder und Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktion im ultravioletten Spektrum. Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium, Barium und das Verbindungsspektrum der Borsäure. Denkschrift d. Wiener Akad. **60.** 1893.

A. S. King, Emission spectra from electric oven. Astrophys. Journ. **21.** 236 bis 257. 1905.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente. Fischer, Jena 1905.

Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss. Bonn 1906. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 255—333. 1906.

V. Höller, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Bariumspektrums. Inaug.-Diss. Bonn 1908. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 217—234. 1908.

T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. **6.** 65—76. 1897.

A. S. King, Some new peculiarities in the structure of the cyanoyen bands. Astrophys. Journ. **14.** 323—330. 1901.

J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden, geprüft an der dritten Kohlebande. Inaug.-Diss. Bonn 1905. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 137—154. 1905.

J. Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Zyanbandengruppe. Inaug.-Diss. Bonn. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **2.** 89—108. 1904.

Schärfentiefe korrigierbar?

Erwiderung auf den gleichbetitelten Aufsatz von W. Schmidt.[1])

Von

K. Martin, Rathenow.

Der einigermaßen sensationelle Titel der Schmidtschen Arbeit, die — wenn sie richtig wäre — ja die ganze Gaußsche Theorie über den Haufen geworfen hätte, reizte mich, die Beweisführung des genannten Verfassers einmal nachzuprüfen, obwohl ich sonst vor derartigen algebraischen Entwicklungen einen gewissen Horror habe.

Um es gleich vorweg zu sagen: es bleibt alles beim alten; fast möchte ich sagen „leider“, denn ich bin boshaft genug, mich stets zu freuen, wenn alte Theorien gestürzt und damit neue Perspektiven eröffnet werden.

Die Schmidtsche Behandlung der Aufgabe lehnt sich anscheinend an die Art der Entwicklung Dr. Schröders[2]) an, worauf der Begriff der „optischen Arbeit“ hindeutet, den — meines Wissens — zuerst Schröder propagiert hat. Herr Schmidt hätte sich deshalb die ziemlich langatmige Wiedergabe der Entwicklung sparen und gleich die Schlußformel 8b hinschreiben können. Die Formel lautet, wenn man den Abstand ∂ der beiden Systembestandteile mit dem richtigen Vorzeichen versieht:

$$t = -\frac{F^2}{f_1 \frac{F - \partial}{f_1 - \partial} + g},$$

worin t die sogenannte Tiefe, F die Gesamtbrennweite, f_1 die Brennweite der ersten Komponente und g den Objektabstand, bezogen auf den ersten Linsenscheitel, bezeichnet. Bis dahin wäre alles richtig; der Fehler liegt in der falschen Diskussion der Formel.

Wenn der Verfasser nämlich wirklich nachweisen wollte, daß die Tiefenschärfe eine Funktion von f_1 und ∂ ist, dann hätte er die Gegenstandsweite g nicht auf den ersten Linsenscheitel, sondern auf den ersten Hauptpunkt beziehen müssen, denn wenn durch besondere Konstruktion eines Systems (z. B. Teleobjektiv) die Hauptpunkte künstlich dem Objekt genähert werden, muß selbstverständlich die Bildweite länger werden. Der Ausdruck für t ist also gar nicht die Tiefe; die letztere würde sich ergeben, wenn man g konstant erhält, indem man den Objektabstand auf den ersten Hauptpunkt bezieht. Führt man nun in die Schmidtsche Formel 8b den wirklichen Objektabstand $a = g - x$ ein, worin $x = -\partial \frac{F - f_1}{f_1 - \partial}$ die Entfernung des ersten Hauptpunktes vom ersten Linsenscheitel bedeutet, so erhält man die altbekannte Formel

$$t = \frac{F^2}{F + a},$$

die sich aus der dioptrischen Hauptformel ganz einfach ergibt und anzeigt, daß die Tiefe nur von der Äquivalentbrennweite und dem wirklichen Objektabstand abhängt und somit von der Zusammensetzung des Systems ganz unabhängig ist.

Ich habe mir deshalb das weitere Studium der folgenden Kapitel, welche die Verhältnisse bei einer dicken Linse behandeln, geschenkt, denn man kann eine dicke Linse stets wieder als ein zweiteiliges System mit endlichem Abstand auffassen und damit den Fall auf den vorher betrachteten zurückführen.

Herr Schmidt wird danach anerkennen müssen, daß die dioptrische Hauptformel doch kein „Destillat aus vielen Begriffen“ ist, sondern auch jetzt noch eine recht reale Bedeutung hat, und die Behauptung, daß „die Theoretiker alten Schlages das beneidenswerte Glück hatten, sich über die Schwierigkeiten mit einem kühnen Sprung hinwegzusetzen“, war wenig am Platze.

Als ich die Überschrift des Aufsatzes zuerst las, hatte ich eigentlich nicht erwartet, daß der Verfasser die Gültigkeit der Gaußschen Hauptformel anzweifeln würde, daß er vielmehr die Möglichkeit der Tiefenkorrektion bei Systemen endlicher Öffnung nachweisen würde, und da die Angabe „hervorragende Tiefe“ noch häufig in Katalogen herumspukt, deren Verfasser offenbar über ein von Sachkenntnis nicht getrübtes Urteil verfügen, so möchte ich gleich hier noch ein paar Worte darüber verlieren.

Bei einem aplanatischen Objektiv, also einem solchen, bei dem außer der sphärischen Abweichung auch der Fehler gegen die Sinus-Bedingung gehoben ist, muß der Achsenwinkel α im Fokus eines parallel zur optischen Achse im Abstand K einfallenden Strahles die Gleichung erfüllen

$$\sin \alpha = \frac{K}{f},$$

wobei f die Systembrennweite bezeichnet.

α ist also bei gegebenem Öffnungsverhältnis eine Konstante, und daher läßt sich auch bei Systemen endlicher Öffnung durch keine irgendwie geartete Konstruktion die Tiefe ändern.

Eine geringe Vergrößerung der Tiefe kann man praktisch allerdings an Objektiven beobachten, die mit beträchtlichen sphärischen Zonen behaftet sind; der Vorzug der „größeren Tiefe“ ist unter diesen Umständen aber doch eine recht zweifelhafte Empfehlung für die betreffenden Objektive.

Wenn also jemand von einem Instrument behauptet, es habe eine besonders gute Tiefe, dann sagt er — um mit Petzval zu reden — weniger etwas aus über die Eigenschaft des betreffenden Objektives als vielmehr über die Höhe seiner Sachkenntnis.

Anmerkungen.

1) Vgl. diese Zeitschr. **VII.** 113, 145.
2) H. Schröder, Die Elemente der photogr. Optik. Berlin 1891.

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 10.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien in Funkenspektren.

Von

Heinrich Finger.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

I. Einleitung.

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Linien eines Spektrums unter den die Erzeugung der Emission bestimmenden Bedingungen hat zu Detailuntersuchungen der Linien geführt, durch die man Probleme verschiedener Art zu lösen hofft. Es gibt zahlreiche Hilfsmittel, die genannten Variationen der Spektra zu realisieren: Anwendung verschiedener Drucke, verschiedene Entladungsbedingungen im elektrischen Stromkreise, Benutzung verschiedener Temperaturen, verschiedener Teile von Lichtquellen, in denen chemische Prozesse ablaufen, Anwendung von starken Magnetfeldern, Dopplersches Prinzip, Dispersionserscheinungen usw. Alle derartigen Versuche führen dazu, gewisse Gruppen von Linien auszusondern, welche in dieser oder in jener Hinsicht gleiches Verhalten zeigen und bieten so Handhaben zur Beurteilung der Natur des Mediums, dem sie ihren Ursprung verdanken. Eine weitere Nutzanwendung ergibt sich auf astrophysikalischem Gebiete; da die Spektra der Sterne verschiedener Klassen einschließlich unserer Sonne eine Fülle von Variationen der Linien der verschiedenen Elemente aufweisen, für deren Erklärung man auf Laboratoriumsversuche angewiesen ist.

Unter den Methoden, die sehr weitgreifende und augenfällige Veränderungen von Emissionsspektren mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln herbeizuführen gestatten, befindet sich auch die Herstellung von Kondensatorentladungen durch Media von hoher Dielektrizitätskonstante, speziell durch Flüssigkeiten.

II. Literatur.

Die ersten[1]) exakten Beobachtungen der Spektra kondensierter Funkenentladungen in Flüssigkeiten sind von Wilsing angestellt worden, und zwar in der Absicht, eine Aufklärung zu gewinnen über

ungewöhnliche Erscheinungen in den Spektren der neuen Sterne, die durch das Dopplersche Prinzip nicht befriedigend erklärt werden konnten.[2]) Wilsing untersucht die Spektra von Fe, Ni, Pt, Cu, Sn, Zn, Cd, Pb und Ag, und kommt zu dem Schluß, daß, wenn man mit Humphreys und Mohler[3]) Proportionalität zwischen Druck und Wellenlängenänderung annimmt, der bei den kondensierten Funkenentladungen unter Wasser auftretende Druck mehrere hundert Atmosphären betragen muß.

Besonderes Interesse beanspruchen zwei Arbeiten von Hale,[4]) in welchen eine Reihe merkwürdiger Erscheinungen festgestellt werden. Zunächst findet Hale, daß das Auftreten von Umkehrungen wesentlich von der Natur der Flüssigkeit beeinflußt wird, in der die Funkenentladungen vor sich gehen. Speziell zeigt sich, daß in Kochsalzlösungen bestimmter Konzentration die Mehrzahl der Linien sich umkehren. Unter Benutzung großer Dispersion und starker Kondensatorentladungen, betrieben mit Wechselstrom, wird ferner der Einfluß einer in Reihe geschalteter Selbstinduktion untersucht. Dabei ergibt sich, daß in der Tat Verschiebungen der Umkehrungen eintreten, daß diese jedoch von der Größe der verwendeten Selbstinduktion abhängig sind. Besonders wichtig ist ferner der Nachweis, daß fast die gleichen Erscheinungen wie in Flüssigkeiten, in Gasen von hohem Druck (bis 53 Atm.) auftreten. Endlich sei noch erwähnt, daß in einer Lösung von KOH alle Umkehrungen verschwinden, wenn man das Induktorium mit einem Wehneluntersbrecher betreibt. Aus allen Versuchen geht hervor, daß der Druck nicht der allein bestimmende Faktor sein kann, sondern daß daneben die elektrischen Bedingungen des Entladungskreises eine wichtige Rolle spielen. Endlich ist in diesem Zusammenhange eine Arbeit von Anderson[5]) zu erwähnen, der eingehend die Spektra von Funken untersucht, die in Atmosphären von hohem Drucke erzeugt werden. Die vielen sich widersprechenden Ansichten über den Einfluß der im Stromkreise vorkommenden Größen und die Beschaffenheit des den Funken umgebenden Mediums auf die Entladungserscheinungen und auf das Spektrum veranlaßten ihn, Detailuntersuchungen anzustellen mit einem Apparate, der möglichst viele von den in Betracht kommenden Größen in meßbarer Weise zu variieren gestattet. Auf seine komplizierte Einrichtung näher einzugehen, würde zu weit führen; ich will daher nur die Größen angeben, deren Veränderungen bei der Versuchsanordnung kontrolliert werden konnten, nämlich: Druck, Kapazität, Induktanz, Potentialgefälle,

Natur des Gases, Energie im sekundären Stromkreise, Ohmscher Widerstand, Expositionszeit und die Periode der oszillatorischen Entladung.

Aus seinem umfangreichen Beobachtungsmaterial geht hervor, daß eine Vergrößerung der Kapazität und des Druckes die schon vorhandenen Umkehrungen verbreitert und das Entstehen neuer begünstigt, während eine Vermehrung der Induktanz die Umkehrungen schmälert und ihr Auftreten erschwert. Ähnlich verhalten sich die anderen Linien; sie werden nämlich auch breiter bei Steigerung der Kapazität, des Druckes und der Energie, dagegen schmaler, wenn die Induktanz, der Ohmsche Widerstand, die Spannung und die Expositionszeit erhöht werden.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt Anderson an, daß durch die genannten Variationen die Energie des Funkens eine Änderung erfährt, wodurch ihrerseits die Menge der erzeugten Metalldämpfe bedingt ist. Auch findet er, daß Linien breiter werden, wenn die Funkenstrecke von einer komprimierten Kohlensäureatmosphäre umgeben ist, dagegen schmaler, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre unter demselben Drucke steht. Bei seinen Beobachtungen über Linienverschiebungen steigert er in den beiden genannten Medien den Druck stufenweise von 1—100 Atmosphären. Die Ausmessung von 30 verschiedenen Linien führte zu Resultaten, die nahezu mit denen von Humphreys und Mohler übereinstimmen, wenn man sie, unter der Annahme der Proportionalität zwischen Druck und Verschiebung, auf denselben Druck reduziert.

Auch Lockyer[6]) untersucht die Spektra des Wasserfunkens von Fe, Ag, Pb, Cu, Zn und Mg und teilt die Linien je nach der Veränderung, die sie erleiden, in drei Klassen.

Im Zusammenhange mit der Untersuchung der verschiedensten Entladungsarten in Flüssigkeiten hat ferner Konen[7]) zugleich mit Hale und Lockyer die Spektra von Funken in verschiedenen Flüssigkeiten photographiert und für die Metalle Fe, Al und Cu in Wasser Detailangaben gemacht.

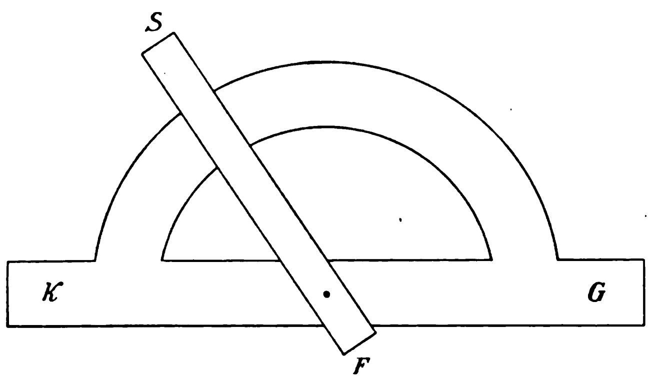
Trotz dieser verschiedenen Untersuchungen fehlt es jedoch an einer systematischen Durchmusterung der Funkenspektra von dem anfangs erwähnten Gesichtspunkte aus.

Auf Veranlassung von Professor Konen habe ich daher die meisten für die vorliegende Versuchsanordnung in Frage kommenden Elemente nach dieser Richtung hin untersucht, deren Spektra unter den gegebenen Erzeugungsbedingungen einer Beobachtung

zugänglich sind. Ich habe mich dabei zunächst auf den Spektralbereich von 2000 bis 4700 beschränkt, für welchen die bequemen Tabellen von Exner und Hascheck vorliegen. Für einige Elemente bin ich auch zu längeren Wellen gegangen, soweit die Empfindlichkeit der durchweg von mir benutzten orthochromatischen Films (Schleußner) es gestatteten.

Ferner habe ich mich aus praktischen Gründen meist des Wasserleitungswassers als Medium für die Entladungen bedient, dessen elektrische Leitfähigkeit verhältnismäßig gering ist.

Welchen Einfluß diese auf die Entladungserscheinungen hat, soll später erörtert werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß das Wasser nicht, wie die meisten anderen flüssigen Medien, durch die Entladungen in störender Weise zersetzt wird und es besitzt zugleich den für die Untersuchung des Ultraviolett erforderlichen



Grad von Durchlässigkeit. Alle Untersuchungen wurden ausschließlich auf photographischem Wege ausgeführt, und zwar mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters, das einen Krümmungsradius von 180 cm besitzt. Ähnlich dem von Eberhard[8]) beschriebenen Gitterspektrographen ist es nach den Angaben von Prof. Konen aufgestellt. Als Unterlage diente eine von der Firma van der Zypen und Charlier geschenkte Schiene von der in der obenstehenden Skizze angedeuteten Form, wofür auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen sei. Die Schiene ist auf der Oberseite plan gehobelt und geschliffen und bietet so eine exakte Führung für den Arm *FS*, der bei *S* den Spalt trägt. Dieser ist in vorzüglicher Beschaffenheit von Otto Töpfer in Potsdam geliefert worden. Bei *G* ist das Gitter, bei *K* die Kassette aufgestellt. Als Material für die Kassette wurde Holz gewählt; sie ist 72,3 cm lang und, wie die

übrigen Teile des Apparates, im Institute selbst angefertigt. Photographiert wurde in der ersten und teilweise in der zweiten Ordnung auf Schleußnerschen Planfilms von 18 cm Länge. Die Justierung geschah in der von Konen angegebenen Weise unter Verwertung der bei der Konstruktion der beiden großen Gitterspektrographen des Bonner Institutes gesammelten Erfahrungen.[9]) Bei der Kleinheit der Lichtquelle bot der Astigmatismus der Spektralbilder keine Bedenken, besonders in der ersten Ordnung. Übrigens befand sich der Spalt bei allen definitiven Aufnahmen an derselben Stelle.

III. Versuchsanordnung.

In den sekundären Stromkreis eines großen Induktoriums von Siemens & Halske (Nr. 1825) sind zwei Leidener Flaschen (C = 0,019 Mikrofarad) eingeschaltet; außerdem ist eine Hilfsfunkenstrecke angebracht, deren Größe in meßbarer Weise verändert werden kann. Mit dieser in Serienschaltung ist eine zweite Funkenstrecke unter Wasser verbunden, die von mir angefertigt wurde, und wegen der starken explosionsartigen Entladungen sehr stabil gemacht werden mußte. Da sie sich gut bewährt hat, so will ich auf ihre Einrichtung etwas näher eingehen.

Zwei Messingstangen von 6 mm Dicke sind in einem starken Holzgestell vertikal so montiert, daß sie, durch Ebonitrohre isoliert, in horizontaler Richtung gedreht werden können. Das untere Ende dieser Stäbe hat zwei Gewinde, von denen das eine, horizontal gerichtete, zur Aufnahme der Elektrode, das andere vertikale für eine Druckschraube bestimmt ist. Diese wurde anfangs nicht angewandt; es zeigte sich jedoch bald, daß bei den explosionsartigen Entladungen die Elektroden ungemein starke Erschütterungen erlitten, denen ein einfaches Gewinde nicht gewachsen war. Auch fanden Entladungen innerhalb der Gewinde statt, die ein Zerstäuben der Gänge verursachten, wodurch das Lockern der Elektroden wesentlich beschleunigt wurde. Diese Übelstände wurden durch das Anbringen der erwähnten Druckschrauben vollständig beseitigt. Um den Elektrodenabstand, der einen bestimmten Bruchteil eines Millimeters nicht übersteigen darf, bequem regulieren zu können, besitzt der Apparat eine Schraubenvorrichtung, welche die Messingstangen in zwei zueinander senkrechten Richtungen zu verschieben gestattet. Zur Aufnahme der Flüssigkeit dient ein flacher, oben offener Glaszylinder, der eine seitliche durch eine Quarzplatte verschlossene Öffnung hat.

Vor dieser Öffnung steht ein auf einem Stativ verschiebbares Quarzlinsenpaar, welches das Bild des Funkens auf den Spalt der Gitteraufstellung wirft. Die Elektroden bestanden durchweg aus Metall, das möglichst in Form dünner Stäbe verwandt wurde. Als Vergleichsspektrum wurde unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln nach jeder Aufnahme das Spektrum des Funkens des betreffenden Elementes in Luft unmittelbar neben das zu untersuchende Spektrum photographiert. Zu diesem Zwecke war bei der zweiten Aufnahme ein Teil des Spaltes abgeblendet.

Die Expositionszeiten schwanken sehr, da die Funkenstrecke beständiger Wartung, und die Flüssigkeit bei manchen Elementen beständige Erneuerung erfordert. Der Funke setzt sehr leicht aus, sobald die Funkenstrecke sich, sei es durch den Verbrauch der Elektroden, sei es dureh die Deformation derselben infolge der explosionsartigen Wirkungen um einige Zehntel Millimeter vergrößert hat. Daher ist eine genaue Angabe der Expositionszeiten nicht möglich. Durchschnittlich wurde etwa eine Stunde exponiert.

Die Identifizierung der Linien erfolgte in zweifelhaften Fällen durch Ausmessung, in allen anderen Fällen durch Vergleich mit dem Funkenspektrum in Luft, dessen Linien auf Grund der Tabellen von Exner und Hascheck und des Atlasses der Emissionsspektren von Hagenbach und Konen unter Anwendung eines Vergleichsmaßstabes festgestellt wurden, den ich mir mit Hilfe eines Zeiss-Komparators und einer Teilmaschine herstellte. Die angegebenen Zahlen für die Wellenlängen sind den Tabellen von Exner und Haschek entnommen, um homogenes Wellenlängenmaterial zu benutzen, desgleichen die Intensitäten in Luft, soweit sie mit meinen Beobachtungen übereinstimmten; in anderen Fällen habe ich meine eigenen Schätzungen hinzugefügt. Die Intensitätsschätzungen der Linien des Wasserfunkens sind von zweifelhaftem Werte; denn wie bereits von anderen Beobachtern, z. B. Duffield,[10]) King[11]) u. a., hervorgehoben worden ist, beruht ein Teil der Intensitätsänderung auf einer Verbreiterung der betreffenden Linien, die ihrerseits eine Änderung der Schwärzung der photographischen Platte bewirkt, auf welcher sonst die Intensitätsschätzungen basieren. Es ist daher der subjektiven Auffassung des Beobachters anheimgestellt, die Intensitäten der Linien zu charakterisieren. Dazu kommt noch, daß in vielen Fällen die Linien umgekehrt sind, oder sich im Gegensatz zu den Linien des Luftfunkens auf einem kontinuierlichen Grunde befinden. Ich habe mich im wesentlichen an die Schwärzung bzw.

Helligkeit gehalten, weshalb meine Zahlen jedenfalls nicht zu groß sind, da der in der Verbreiterung steckende Energiezuwachs nicht berücksichtigt ist.[12])

Ich lasse nun zunächst eine Liste der untersuchten Spektra mit den Detailangaben für die Linien folgen. Diese in besonderen Zeichen festgelegten Angaben beziehen sich nur auf die Photographien der Spektren. Die großen Intensitätszahlen, welche Exner und Haschek in allen linienarmen Spektren verwenden, habe ich beibehalten, obwohl sie für den Vergleich der Linien verschiedener Spektren zwecklos sind.

IV. Bedeutung der Zeichen.

h. = hell auf kontinuierlichem Grunde;
r. = umgekehrt (dunkel auf kontinuierlichem Grunde);[13])
sr. = selbstumgekehrt;
verbr. R. = verbreitert nach Rot;
verbr. V. = verbreitert nach Violett;
u. = unscharf = diff. = diffus;
w. = geschwächt;
verst. = verstärkt;
verschob. R. = verschoben nach Rot;
verschob. V. = verschoben nach Violett;
obl. = verschwunden;
enh. = enhanced line;[14])
J_L = Intensität der Linie des Luftfunkens;
J_W = Intensität der Linie des Wasserfunkens;
tlw. r. = teilweise umgekehrt.

Silber.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei starker Trübung des Wassers. Eine Elektrode wird schwarz, die andere behält ihren metallischen Glanz.

Spektrum: Sehr schwacher kontinuierlicher Grund von 2300 ab. Fast sämtliche Linien niederer Intensität sind verschwunden bzw. auf dem schwachen Grunde nicht zu erkennen.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2411,49	15	1	h. w. diff. verbr.
13,31	20		
20,19	10	—	obl.
29,73	20	1	h. w. diff. verbr.
37,89	30	2	
44,30	8	—	obl.
46,42	5	—	
48,01	20	3	h. w. verbr.
53,39	10	1	h. w. diff. verbr.
60,40	10	—	obl.
62,34			
73,92	20	4	h. w. verbr.
77,34	15	—	obl.
80,50	10	—	
2506,72	10	4	h. w. verbr.
35,39	10	2	h. w. verbr. Cu.
45,02			
80,86	20	1	h. diff. verbr.
2606,23	10	—	obl.
14,65			
56,94			
60,59	20	5	h. w.
81,48	15	—	obl.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2711,31	8	—	obl.
12,17	30	5	h. w. stark verbr. R.
21,86	3	1	h. w. verbr.
44,02	6		
56,58	20	3	h. w. diff. verbr.
67,64	50	100	h. verst.
99,80	20	1	h. w. diff. verbr. R. Cu.
2815,68	10		
24,49	5		
73,73	10	1	h. w. verbr.
96,61			
2902,20			
20,18	5	1	h. w. diff. verbr.
29,48	10	50	h. sehr verst.
34,35	20	3	h. w. stark verbr. R.
38,66	6	—	obl.
3180,85	3	3	h. verbr.
3280,81	100	30	r. sehr verbr.
47,66	30	50	r. verst. verbr. } Cu.
74,08	20	15	r. w. verbr. } Cu.
99,60	2	1	h. verbr.
3301,70	3		
07,35	1	3	h. verst. diff. verbr.

Bei 3331 tritt eine schwache Umkehrung auf, der im Spektrum des Luftfunkens nichts entspricht (3330 + 3332 Mg?).

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3383,03	100	50	r. verbr.
3427,29	4	—	obl. Fe.?

Bei 3459, 3493 und 3553 sieht man drei helle Linien (Intensitäten 1, 3 und 3), die im Spektrum des Luftfunkens fehlen.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3466,01	3	3	h. verbr. Fe.
3683,49	5	3	h. verbr.
3727,78	5	—	obl. Fe.
49,62	10	—	
3936,17	12	3	h. Co.

Wellen länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3972,72	5	5	h. Co.
85,86	5	3	h. verbr.
4055,39	5	—	obl.
86,08	5	3	h. verbr.

Bis 4885 sind alle Linien des Wasserfunkens verschwunden (von Verunreinigungen abgesehen).

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
4888,46	10	5	h. w. verbr.
5209,25	15	10	h. verst. verbr.
5465,66	30	50	h. verst.
71,72	3	5	h. verst.

Aluminium.

Entladungserscheinungen: Starke Zerstäubung bei geringer Trübung des Wassers.

Spektrum: Sehr intensiver kontinuierlicher Grund von 2250 ab. Die meisten Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
2568,11	3	4	r. verst. verbr. verschob. R.
75,22	3	4	r. verst. verbr. verschob. R.
2631,83	4	3	h. w. verbr. R. versch. R. enh.
52,60	2	3	r. verst. verbr.
60,50	3	4	r. verst. verbr.

Bei 2754, 48, 45, 38 treten vier äußerst schwache, helle Linien auf, die dem Aluminiumspektrum nicht angehören.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
2795,34	4	5	h. verst. verbr. Mn.
2802,80	3	4	h. verst. u. Mg.
16,41	20	30	h. verst. verbr. R. verschob. R. enh.
2927,90	1	1	h. enh.
3050,30	1	10	h. verst. verbr.
57,40	2	15	h. verst. verbr.
66,40	1	10	h. verst. verbr.
3063	1	3	r. Wasserbanden
67	1	3	r. Wasserbanden
89	1	3	r. Wasserbanden
82,30	10	20	r. verst.
92,89	15	30	r. verst.
3587,05	100	200	h. verst. verbr. enh.
3601,98	30	20	h. w. verbr. u. verschob. R. enh.
12,62	20	10	h. w. verbr. u. verschob. R. enh.

Bis 3900 fehlen sämtliche Linien des Luftfunkens im Spektrum des Wasserfunkens.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
3900,83	2	5	h. verst. enh.
44,22	50	100	r. verst.
61,74	100	200	r. verst.

Bis 4500 fehlen alle Linien des L-Funkens (auch Verunreinigungen) im Spektrum des W-Funkens; ebenso von 4530—4660.

Bei 4227 tritt eine äußerst schwache umgekehrte Linie auf $J_W = 1$. (Ca 4226.89?)

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
4513,00	5	3	h. w. diff. verbr. R.
29.7	7	4	versch. R. enh.
4663,55	3	5	h. verst. stark verbr. R. enh.

Calcium.

Entladungserscheinungen:[15]) Sehr starke Zerstäubung bei fast momentaner Trübung des Wassers.

Spektrum: Sehr schwacher kontinuierlicher Grund von 3000 ab. Fast alle Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2208,09			
2373,27	1	—	obl.
98,66			
2795,62	10	5	h. verbr. Mg. (im Mg-Spektrum r.)
2802,80			
2995,06	2		
97,42		—	obl.
99,75	1		
3000,97			
06,94	5	1	r.
09,30	2		
63,00			
67,00	1	1	r. Wasserbanden
89,00			
3159,06	50	10	h.w.diff.verbr.enh.
79,51	50	5	erschein. als eine einzige, selbstumgek. u. diff. Linie! enh.
81,60	10		
3487,88	1	—	obl. enh.
3602,20			
24,20	2		?
30,86	3	1	r. w. verbr.
44,53	4		
3706,30	50	20	h. verbr. R. enh.
37,35			
3933,81	1000	200	sr. intensive dunkel Mitte mit diff. verbr. hellen Rändern.
68,62	500	100	

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3949,00	1	1	r. äußerst schwach
57,22	2		
73,95	2	2	r.
4077,89	50	5	h. w. verbr. R. verschob. R. Sr.
93,00			
95,30	1	—	obl. auch im Luftfunken kaum sichtbar
99,00			
4132,70			
4215,70	30	1	h. w. verbr. sr.
26,89	100	20	r. diff. verbr.
40,57	1	—	obl.
83,17			
89,50	20	5	
99,13			
4302,68	50	10	r. w.
07,92	20	5	
18,81	30	8	r. w.
55,06	1	—	obl.
4425,62	20	3	
35,20		5	
35,88	15		r. w.
55,01	30		
56,12	15	8	
56,80	5		

Cadmium.

Entladungserscheinungen: Starke Zerstäubung bei sehr schneller Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher kontinuierlicher Grund von 2500 ab. Die Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2265,11	10	—	enh.
88,09	10	—	obl. enh.
2312,90	20	—	
21,25	10	—	enh.
29,36	8	—	

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2573,18	50	1	h. w. verbr. enh.
2748,85	10	3	h. w. verbr. R. enh.
2881,00	10	—	obl.
2980,80	35	—	

Bis 3250 fehlen sämtliche Linien des Luftfunkens.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3250,51	20	10	h. w. verbr. enh.
52,80	5	—	obl.
61,21	15	5	r. verbr.
3403,72	30	3	h. w. diff. verbr.
66,34	30	5	r. w.
67,77	15	1	
3535,83	4	3	h. enh.
3610,61	100	20	r. w.
12,99	15	1	
3614,60	3	—	obl.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3639,72	1	1	r. Pb.
3933,81	2	1	h. verbr. Ca.
68,62	1	1	
4227,60	1	3	r. verst. verbr. Fe.
4415,91	20	100	h. verst. enh.
4678,49	50	30	h. w. verbr. R.
4800,09	30	10	
5086,06	30	10	
5338,00	80	10	enh.
79,00	100	30	enh.

Cobalt.

Vorbemerkung: In diesem Spektrum sind, wie in allen anderen linienreichen, nur die Linien größerer Intensität, d. h. von $J = 2$ an berücksichtigt; ausnahmsweise sind die Linien des Luftfunkens ($J = 1$) dann angegeben, wenn sie im Spektrum des Wasserfunkens auffällige Veränderungen zeigen.

Die Intensität solcher Linienkomplexe, die bei der angewandten Dispersion nicht aufgelöst erscheinen, ist gleich der Summe der Einzelintensitäten gesetzt worden.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei sehr langsamer Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher, kontinuierlicher Grund von 2350 ab. Bis 2650 sind die Linien diffus; von da ab steigende Schärfe.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2653,82	8	5	h. w.
63,65	15	10	h. w.
84,66	5	1	h. stark w.
94,79	8	6	h. w.
2706,84	5	2	h. diff. verbr. u. verschob. R.
07,60	3		
08,10	2		
14,52	5	3	h. w. verschob. R.
28,00	2	1	h. w. u.
38,41	3	2	h. w. verschob. R.
39,05			
41,15	2	1	h. w. verschob. R.
41,48			
45,15	3	2	h. w. verschob. R.
48,47	2	1	h.w.u.verschob.R.
49,96			
52,23	5	3	h. w. verschob. R.
53,40			
95,62	500	300	h. w. verschob. R. Mg.
2862,80	500	300	
10,99	3	2	h. w.
25,38	3	2	
50,15	2	3	r. verst.
71,35	4	5	h. verst.
81,74	2	3	h. verst. verbr. Si.
90,59	3	2	h. w.
2954,86	10	8	h. w.
87,36	3	1	r. stark w.
89,76	3	1	
3034,56	3	4	h. verst. verschob. R.
34,79			
44,13	4	5	r. verst.
49,01	3	2	r. w. u.
61,98	3	2	r. w.
72,51	3	2	r. w. u.
82,75	3	—	obl.
86,91	3	—	
3101,70	5	1	r. stark w. u. Ni.
02,03			
21,56	4	—	obl.
21,70			
34,22	3	1	Ni.
37,46	3	1	h. w.
40,09	3	1	
47,18	3	—	obl.
49,43	2	—	
52,82	1	2	h. verst.
54,90	4	8	h. verst. verbr.
58,90	3	—	obl.
68,17	1	2	h. verst.
69,91	1	2	
77,40	2	4	h. verst.
82,28	1	2	h. verst.
88,48	1	3	
3233,05	2	1	h. w. Ni.
43,96	2	4	h. verst.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3247,66	30	10	r. w. Cu. verdeckt teilweise die Kobaltlinie 3247, 30; $J_L = 2$.
54,35	2	4	h. verst. verbr.
60,98	2	4	
74,08	20	5	r. stark w. Cu.
83,60	3	10	h. verst. verbr.
87,81	1	2	h. verst.
3314,21	2	4	h. verst. verbr. u. verschob. R.
22,37	3	5	
19,30	4	1	h. stark w. diff. verbr.
19,61			
19,95			
22,37	3	2	h. w. u.
25,40	2	1	
27,13	2	—	obl.
34,30	4	2	r. w. verschob. R.
42,85	2	1	h. w. u.
47,06	2	3	h. verst. verbr. verschob. R.
48,27	2	3	
52,95	2	3	h. verst. verbr.
54,53	4	2	r. w. verschob. R.
67,27	3	1	r. w.
69,73	2	1	
71,09	2	3	h. verst. verbr.
80,74	6	2	Ni.
85,39	4	1	r. w.
87,83	3	2	h. w. scheinbar sr.
88,32	5	1	
91,20	4	1	r. stark w. Ni.
93,16	7	1	
95,56	5	2	r. w. verschob. R.
3405,30	10	20	r. verst.
09,35	6	5	r. w. verschob. R.
12,49	7	20	r. verst. verschob. R.
12,79			
15,91	3	5	r.verst.verschob.R.
17,30	4	2	r. w.
23,92	3	2	h. w.
24,01			
31,78	4	3	r. w.
33,25	6	4	
33,70	3	2	r. w. Ni.
43,09	3	2	r. w.
43,83	6	5	
46,23	3	1	r. w.
46,52			
49,31	10	10	r. verschob. R.
49,61			
53,70	10	20	r. verst. verbr.
55,40	3	2	r. w. Ni.
58,62	8	2	
61,35	2	2	r.
63,01	5	3	r.
66,00	5	4	

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3474,24	8	5	r. w. verschob. R.
83,60	3	1	r. w. u.
85,53	3	1	
89,61	7	5	r. w.
91,51	3	1	r. w. u.
93,13	4	2	r. w. verschob. R. Ni.
95,89	5	3	r. w.
96,85	2	1	r. w.
3501,90	4	1	h. w. stark verschob. R.
02,46	6	10	r. verst. verschob. R.
02,70	3		
06,50	8	5	r. w.
07,94	2	3	h. verst. verbr.
10,03	5	4	r. w.
10,59	4	3	
12,83	6	5	r. w. verschob. R.
13,65	4	3	
15,21	5	4	r. w. Ni.
18,52	7	3	r. w.
20,25	3	2	r. w.
21,75	5	2	
23,62	5	3	
27,02	6	10	r. verst.
29,19	3	3	r.
29,99	6	5	
33,50	4	2	r. w.
43,40	2	3	h. verst. verbr. verschob. R.
45,15	1	1	h. u.
48,37	1	1	h. u.
48,56			
52,86	2	3	h. verst. verbr. R.
53,15			
61,06	6	1	r.
61,30		3	h. verbr. R.
65,11	4	1	r. stark w. verschob. R. Ni.
66,55	5	1	
69,59	10	8	r.
75,14	10	10	r. verschob. R.
75,54			
78,16	2	3	h. verst. verbr. R.
81,34	4	2	h. w. Fe.
85,31	4	1	r. w.
87,35	10	5	tlw. r. dunkle Kante nach V.
95,02	4	1	r. w.
3602,23	4	1	
04,62	1	1	h. diffus verbr.
05,17	1		
05,51	3		
06,15	1	—	h. diffus verbr.
09,01	2	1	h. w. Fe.
11,86	2	3	h. verst.
15,54	1	2	h. verst.
19,54	15	2	r. w. Ni.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3621,38	4	8	h. verst. verbr. verschob. R.
27,94	4	2	s. r. u.
31,56	3	1	r. u.
32,99	2	5	h. verst. verbr. verschob. R.
39,57	2	3	h. verst. verbr.
41,90			
43,31	2	1	h. w. u.
47,79			
49,45	3	1	h. w.
52,69			
54,60			
62,34	5	10	h. verst. verbr.
76,72	6	20	h. verst. verbr.
81,55	4	5	h. verbr.
83,24	8	15	h. verst. verbr.
84,64	3	5	h. u. verbr.
90,90			
93,30	4	10	h. verst. verbr.
93,66			
3702,44	6	25	h. verst. verbr.
04,24	7	5	h. w. verbr.
08,99	4	8	h. verst. verbr.
20,09	10	1	h. w. verbr. Fe.
30,64	5	18	h. verbr. verschob. R.
32,59	7	10	
33,65	6	5	
34,30	3	—	obl.
36,08	4	8	h. verst. verbr.
45,65	10	5	h. w. verbr.
50,10	4	8	h. verst. verbr.
51,74	3		
54,48	3	5	h. verbr. u.
54,85	4		
55,59	4		
58,39	8	6	h. verbr. Fe.
63,98	6		
65,70	4	5	h. verbr. Fe.
67,36	3	2	
74,75	3	3	h. verbr.
75,74	5		Ni.
83,67	5	8	h. verst. Ni.
96,03	1	3	h. verst.
3808,24	3	10	h. verst. verbr.
16,43	3	20	h. verst.
16,56	4		
20,61	10	10	h. verbr. Fe.
26,08	8	5	Fe. h. w. verbr.
28,00	5	3	Fe.
34,41	6	2	h. w. verbr. Fe.
42,25	10	5	sr. ? verbr.
45,65	30	15	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. R.
58,43	3	2	h. verbr. Ni.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3861,35	8	10	h. verst. verbr.
73,30	15	10	r. w.
74,14		5	
77,01	5	4	h. verbr.
82,04	6	8	
94,26	30	10	sr. verschob. R.
95,12	3	1	r. u.
3906,45	3	2	h. w. verbr.
10,10	4	2	
17,26	4	8	verst. verbr.
20,30	2	3	h. verst. verbr.
20,90			
34,08	3	15	h. verst. verbr.
34,85			
36,17	12	10	h. verbr.
41,05	4	1	h. w. u.
41,89	4	1	
45,50	5	3	w. h. verbr. verst.
53,12	6	8	
58,10	4	1	h. w. u.
61,15	3	5	h. verst. verbr.
68,75	1	8	h. verst. verbr.
69,30	5		
72,72	6	—	obl.
73,32	4	3	h. verbr.
74,91	4	—	obl.
78,80	3	—	
79,70	4	—	
90,50	3	1	h. w. u.
91,82	8	1	
95,53	20	10	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. u. verschob. R.
98,10	10	5	h. w. verbr. verschob. R.
4014,09	2	3	h. verst. verbr.
21,06	5	2	h. w. u.
35,69	3	1	h. w. u.
45,54	5	10	h. verst. verbr.
58,35	1	2	h. u. verbr.
58,76	1	2	
4063,78	5	8	Fe.
66,52			h. verst. verbr.
68,69			
71,90			Fe.
86,49	8	15	h. verst. verbr. verschob. R.
92,58	10	20	
4104,91	2	3	h. u. verbr.
10,70	10	15	h. verst. verbr. verschob. R.
18,94	20	10	sr. w. stark verschob. R.
21,51	20	10	
43,59	2	1	Fe. h. w. u.
45,31	3	1	
60,86	8	3	h. w.
99,27	1	1	h. u. verbr. Fe.
4202,21			
25,32	1	2	h. verst. verbr.
52,46	2	1	h. u. verbr.
71,99	10	12	h. verbr. Fe.
4308,10	10	15	h. verbr. Fe.
25,97			
39,80	3	2	h. u.
83,73	20	25	h. verbr. Fe.
4404,95	15	10	h. w. verbr. Fe.
14,09	4	1	h. w. u.
67,10	3	1	h. w. u. verbr.
69,77	5	1	
71,73	2	1	
4517,26	3	1	h. w. u. verbr. R.
31,20	20	30	h. verst. verbr. verschob. R.
44,00	4	8	h. verst. verbr. verschob. R.
49,85	5	4	h. w. verbr. u. verschob. R.
65,83	8	5	h. w. verbr. u. verschob. R.
81,82	10	20	h. verst. verbr. u. verschob. R.
4629,54	5	20	h. verst. verbr. u. verschob. R.
63,62	4	5	
82,57	5	3	h. w. verbr. u. verschob. R.

Chrom.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei sehr langsamer Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher kontinuierlicher Grund von 2500 ab. Bis 2971 sind die auftretenden Linien hell, unscharf und geschwächt; sie zeigen außerdem nichts Bemerkenswertes.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2972,02	10	3	w. versch. V.
79,88			
85,48			
89,33			
3015,62	3	2	tlw.r.dunkle Kante n. V.
26,81	8	5	h.
28,23	3	3	
41,03	10	5	h. w. u.
41,86	5		
50,27	10	8	h.
93,61	3	2	h. verbr.
96,25			
3107,70			
18,80	10	8	h. w. verschob. R.
20,50	15		
22,72	3	1	h. w.
25,11	20	10	verbr.
28,79	5	3	h. w.
32,20	20	10	verbr.
34,45	3	—	obl.
35,46	3	1	h. w.
35,82			
36,79	5	3	h. w.
40,31	3	2	h.
47,30	5	3	h.
49,93	2	1	
50,22	2	1	
52,31	3	2	
72,21	3	2	
80,88	10	12	h. verst.
83,48	4	2	h. w.
97,21	15	15	h.
3209,31	10	10	
16,70	3	1	h. w.
17,60	8	8	h.
34,20	6	5	h. stark versch. R.
38,92			
52,04	2	1	h.
52,65			
58,90	2	1	h.
64,42	3	2	
69,30	2	1	h. verbr.
69,95			
70,35	3	2	h. verbr.
91,90	3	2	h. w.
95,61	5	3	
3307,21	8	5	h. w. verbr.
10,86	4	2	h. verbr.
12,10	6	4	
12,37	6	4	
14,77	3	1	
24,22	10	8	h. verbr. verschob. R.
24,47			
28,50	3	1	h. u.
35,51	7	4	h. verschob. R.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3336,49	5	3	h. verschob. R.
40,00	10	8	h. verschob. R.
42,78	10	8	
47,99	6	3	h. verschob. R.
53,27	3	1	h. w. u.
57,54	4	2	h. w. verbr. verschob. R.
58,63	10	5	
60,50	20	8	
61,96	4	1	
68,19	20	15	
78,51	5	1	h. w. verbr. verschob. R.
79,54	8	3	
80,02	8	3	
82,82	10	5	
91,61	5	2	h. w. u. verschob. R.
93,20	5	1	
94,02	8	3	
94,51	8	3	
3402,60	4	—	obl.
03,49	15	10	h. verschob. R.
08,90	20	15	
21,33	10	8	h. verbr. R.
22,89	20	10	
33,45	20	5	
33,73	20	5	
55,11	3	4	h. verst.
59,43			
72,23	3	2	h. w.
75,28			
95,11	5	8	h. verst. verbr. R.
95,53			
95,68			
3512,00	4	2	h. w.
66,25	2	1	h. w. diff. verbr.
74,96	3	1	
78,81	20	10	r. w. verbr.
85,44	30	15	h. w. verbr. u. verschob. n. R.
85,64			
93,63	20	10	r. w. verbr.
3601,81	3	—	obl.
03,92	10	2	h. stark w. verschob. n. R.
05,48	20	15	r. w. verbr. V. verschob. V.
13,37	3	2	h. u. verbr.
31,76	10	8	h. verbr. R. verschob. R.
36,75	3	1	h. w. u.
39,98	5	2	
49,19	3	1	h. w. verbr.
50,54	3	2	h. verbr.
54,10	2	1	h. u.
56,43			
63,03	3	2	h. verbr.
63,42			

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3678,04	10	8	h. verbr. verschob. R.
84,41 86,88	2	1	h. w. verbr.
98,16	3	2	h.
3713,12	6	4	h. w. verbr. verschob. R.
15,33 15,58	4	3	
27,78	2	1	Fe. h. w.
38,53	3	2	
43,71 44,06	6	8	h. verst verbr. verschob. R.
48,80 49,16	4	3	h. w. verbr. verschob. R.
54,75	2	—	obl.
57,83 68,40	2	3	h. verst. verbr.
97,32 97,90	2	4	h. verst. verbr.
3805,00	4	5	h. verst. verbr.
41,46	3	2	h. diff. verbr.
49,15 49,52 49,64	2	2	h. diff. verbr.
65,80	4	3	h. verbr.
83,48 85,39 86,97	3	1	h. w. u.
3903,09	3	2	h. verbr.
05,81	2	3	
08,91	3	2	
19,36	5	2	h. w. u.
21,20 28,80	3	2	h. u.
41,66	3	3	h.
45,25 45,65	2	3	h. verst. u.
61,15	3	2	h. Co.?
63,88			
69,92 76,83 84,09 84,51	8	10	h. verst. verbr. stark verschob. R.
91,30	4	10	h. sehr verst. verbr. stark versch. R.
79,66	2	3	h. verst. Mn.
82,74	3	4	
4001,61 03,48	2	3 1	verst. h. w.
12,67	3	5	h. verst.
22,43	1	2	h. u.
39,25	3	5	h. verst. verschob. R.
48,93	2		
58,96	3		
65,88 67,10	2	1	h. w. u.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
4071,11	2	1	h. diff. verbr.
76,12	4		
79,40 97,61	10	—	obl. Mn.
4105,05 11,19	2	—	obl.
23,56	2	3	h. u. verbr.
26,70	3	4	h. verbr.
31,53	2	2	h. verbr.
45,96	5	3	h. w. verbr.
54,00	3	2	h.
61,61	3	4	h. verst. verbr.
63,81	4	5	
65,71	3	4	
70,04 70,39	3	2	h. u.
72,96	2		
74,99	3		
79,44 79,57	5	8	h. verst.
4209,51	3	5	h. verst. verbr.
21,73	2	3	
24,68 25,01	3	5	
40,85	2	1	h. u.
42,51	5	3	h. w. verbr.
54,50	50	30	r. stark verschob. R.
74,95	30	20	
89,89	30	20	
62,06	2	2	h. verbr. verschob. R.
63,30	3	3	
80,59	3	3	verbr. h. diff.
84,39	2	1	
95,95	2	1	h.
97,94	3	3	
4337,75	8	3	h. w. verbr. verschob. R.
39,60 39,90	10	2	h. w. diff. verbr. R.
44,69	10	2	h. w. verbr. verschob. R.
51,22	4	1	h. w. verbr. verschob. R.
51,97	10	2	
59,80	6	3	h. w. verschob. R.
71,46	8		
85,14	5		
4403,63	3	5	h. verst.
58,70	3	5	h. verst.
97,03	10	4	h. w.
4512,09	3	3	h.
26,65	6	10	h. verst. verbr. verschob. R.
30,90	6	8	
35,86	5	10	
40,67 40,87	10	15	h. verst. verbr. verschob. R.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
4544,79	5	2	h. w. verschob. R.
46,13	6		
55,17	3	1	h. w. diff. verbr.
58,89	20	15	h. w. verbr.
88,43	15	10	verschob. R.
71,89	3	3	h.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
4580,24	4	3	h.
91,59	4	1	h. w. u. verbr.
92,25	3		
92,08			
95,75	2	3	h. verst. verbr.
4600,92	5	3	h. w. verbr.

Kupfer.

Entladungserscheinungen: Mäßige Zerstäubung bei schneller Trübung des Wassers. Eine Elektrode schwärzt sich; die andere behält ihren metallischen Glanz.

Spektrum: Schwacher, kontinuierlicher Grund von 2200 ab. Die Linien niederer Intensität sind fast sämtlich verschwunden.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
2369,94	10	—	obl.
2400,18	6		
03,51			
85,99	5	1	h. w. u. äußerst schwach!
89,70			
2506,51	10	2	h. w. diff. verbr. R.
26,79	4	—	obl.
29,50	8	1	h. diff. verbr. R.
45,02	20	3	
2600,49	5	2	
89,56	8		
2701,21			
03,42	5		
13,76	8		
19,02	6		
69,95	8	3	
2824,49	4	1	h. w. diff. verbr. R.
77,97	3	1	h. verbr. äußerst schwach.
2961,30	3	3	h. verbr. u.
3036,20	2	2	
3108,79	3	5	h. verst. verbr.
26,22			
94,22	2	3	h. verst.
3235,82	2	—	obl.
43,27			
47,66	30	50	r. verst. verbr.
74,08	20		
79,92	2	1	h. verbr. äußerst schwach
82,80			
90,67	3	5	h. verst. verbr. V.
3308,07	5	10	
17,30	2	1	h. diff. verbr.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
3337,97	2	1	h. verbr.
3450,50	2	1	h. verbr. äußerst schwach
76,13			
83,90			
3512,25			
30,53			
99,27	3	5	h. verst. verbr.
3602,17			
86,69	3	10	h. verst.
3933,81	100	20	h. w. verbr. Ca.
68,62	50	10	
4043,62	3	30	h. sehr verst. verbr.
62,87	3	—	obl.
4228,10	1	1	r. diff. verbr.
75,30	5	100	h. ungemein verst. verbr. R. (5 A.E.) mit einer dunklen unscharfen Kante nach R.
4378,38	3	20	h. verst. verbr. R.
4417,14	5	—	In der Verlängerung dieser Luftlinie liegt im Sp. d. Wasserfunkens 1 schwache, helle, nach R. verbr. Linie (J_w = 3)
4509,59	3	10	h. verst. diff. verbr.
39,90	2	5	h. verst. verbr. R.
56,06	1	2	h. u.
87,20	3	15	h. verst. verbr. R.
4651,38	6	20	h. verst. stark verbr. R.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
5153,33	10	15	h. verbr.
5218,45	20	15	
20,25	1	1	h. u.
5700,39	5	10	h. verst. verbr. R.
82,30	12	15	

Eisen.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei starker Trübung des Wassers. Schwarze Färbung der einen Elektrode, während die andere ihren metallischen Glanz behält.

Spektrum: Der intensive, kontinuierliche Grund reicht fast ebensoweit ins Ultraviolett, wie Linien des Luftfunkens auftreten (2300). Bis 2630 sind die Linien des Wasserfunkens sehr unscharf, und es treten — soweit die Schwäche des kontinuierlichen Grundes in diesem Wellenlängenbereiche erkennen läßt — keine Umkehrungen auf.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2664,76	4	3	h. verschob. V.
66,72	4	2	
84,84	4	3	h.
92,69			
2704,08			
14,50	5	3	h.
27,64	6	4	

Zwischen 2715 und 3060 treten viele Umkehrungen schwacher Linien auf (Intensität 1—2), die bei einigen hellen Linien eine teilweise Umkehrung vortäuschen können.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2737,02	4	1	h. w.
37,36	2	1	
39,63	15	10	diff. verbr.
46,60	50	10	h. diff. verbr. verschob. V.
47,08			
49,41	20	5	h. w. verbr. verschob. V.
53,40	5	3	h.
55,80	15	5	h. verbr. V. verschob. V.
2761,90	3	—	obl.
67,60	5	3	h. verbr.
79,39	4	5	h. verst. verschob. R.
83,80	5	6	h. verst. verschob. V.
2831,67	4	5	h. verst.
35,79	3	2	h.
40,79	3	5	h. verst.
58,45	3	4	
73,51	3	2	h.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2880,90	3	2	h.
83,82			
2926,70	3	3	h.
44,52	4	5	h. verbr.
47,77	8	2	r. u. w.
47,96			
49,29	3	5	h. verst. verbr. Mn.
67,03	3	2	r. verbr.
73,29	4	2	
73,38	4	2	
83,70	3	4	r. verbr.
85,00	6	10	h. verst. verbr. R.
85,70	4	10	
3001,09	5	4	h.
02,82			
20,66	8	5	r. verbr.
20,80			
25,85	3	1	r. w.
25,96			
37,51	3	1	r.
47,72			
57,57	3	1	r.
59,20	2	3	r. verbr.
62,34	2	5	h. verst. verbr.
77,27	3	5	h. verst. verbr.
3100,07	7	—	obl.
00,45			
00,80	3	1	h. w. diff. verbr.
35,49	2	3	h. verbr.
54,33	4	8	h. verst. verbr.
67,99	4	5	
77,67	3	4	h.
94,00	3	4	h. verst.
96,25	2	3	
3213,49	3	5	
27,91	5	8	h.verst.verschob.R.
47,10	3	2	h. verbr.
47,32			
58,81	4	6	h. verst. verbr.
59,19			
3306,14	6	5	h. stark verbr. R. verschob. R.
06,53			
3407,63	5	3	h. verbr. R. verschob. R.
13,30	3	2	
28,33	4	3	
40,79	15	10	r. verbr. verschob. R.
41,16			
44,03	3	1	r. w.
66,01	3	2	r.
75,60			
76,83			
90,76	4	2	r. w.
93,64	2	5	h. verst. verbr.
3513,98	3	2	h. verbr.
21,42			
26,19	5	—	obl.
3526,29	5	2	h. verbr. r.
41,24	3	1	h. w. u.
42,24			
53,89	2	5	h. verst. verbr. R. stark verschob. R.
55,08	4	—	obl.
58,69	4	1	h. diff.
65,53	5	3	r. verschob. R.
70,29	10	8	r.
81,34			
84,80	4	3	h. verbr. R. verschob. R.
85,10			
86,25	3	4	h. verbr. R. verschob. R.
87,11	5	2	r. w. verbr.
87,45			
3603,35	3	3	h. verbr.
05,61			
06,85	4	5	h. verbr. verschob. R.
09,01	6	2	r. w.
10,30	3	1	h. diff. verbr. R.
17,93			
18,50	7	3	r. w.
18,91			
21,60	3	5	h. verst. verbr.
22,15			
31,62	6	3	r. w.
38,42	2	3	h. verst. verbr. R.
40.52	3	4	
47,99	6	2	r. w.
49,62	3	4	h. verbr. R.
51,61			
69,67	2	4	h. verst. verbr. R.
77,77	2	5	h. verst.
80,09	3	1	r. w.
82,40	3	3	h.
87,24	6	3	h. w. verschob. R.
87,61			
87,77			
3705,72	4	2	r. w. verbr.
08,03	4	3	h. verbr. R.
09,40			
20,09	10	10	r.
22,60	5	2	r. w.
22,71			
24,52	2	3	h.
27,78	5	3	h. diff. verbr.
32,51	3	2	h. verbr.
32,59			
33,47	3	2	r. verbr.
35,00	10	5	r. w. verschob. R.
37,28	7	8	r. verbr.
43,52	6	5	h. verschob. R.
45,70	10	5	r. w.
46,04			

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3748,40	4	2	r. w. verbr.
49,62	10	2	
58,39	8	2	r. w. verschob. R.
63,98	6	2	tlw. r. dunkle Kante n. V. verschob. n. R.
67,36	5	2	
65,70	3	10	h. verst. verbr. R. verschob. R.
88,01	4	3	h. verbr.
97,65	3	5	h. verst. verschob. R.
95,14	5	3	h. stark verbr. verschob. V.
98,64	4	1	h. w.
99,70	5	2	
3805,48	3	8	h. verschob. R.
06,82	3	4	
13,12	4	2	h. w.
16,00	10	5	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. und verschob. R.
20,61	10	10	r. verschob. R.
21.33	3	3	h. u. verbr. R.
24,25	6	2	r. w.
24,57			
26,08	8		
28,00	7	5	h. stark verschob. R.
34,41	6	1	r. w. u.
40,61	4	1	r. w.
41,23	5	3	h. verbr. u. verschob. R.
50,19	4	3	h. verbr. R.
56,55	5	1	r. w.
60,12	6	10	r. verst.
65,75	4	3	h. verbr.
72,70			
78,20	4	2	h. w. u.
78,78	5	1	
86,45	5	5	r.
87,21	3	3	h. verbr. R.
88,69	4	8	h. verst. verschob. R.
95,80	3	—	obl.
99,86	4	—	
3903,10	5	8	h. verst. verbr. R. verschob. R.
20,41	4	—	obl.
23,08			
28,09	4	—	obl.
30,47			
33,81	3	5	h. verst. verbr. V. Ca.
48,91	2	3	h.
50,13			
51,35		2	
56,63	3	10	h. verst. verbr.
56,89			

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3969,43	5	5	h. verbr. verschob. R.
97,55	3	5	h. verst.
4005,41	6	8	h. verst. verbr.
09,87	2	2	h. verbr.
14,69		3	
22,02			
45,99	15	10	sr. stark verbr. r. bei Lockyer!
63,78	10	12	sr. verst. verbr. r. bei Lockyer
71,90	8		
4118,69	3	8	h. verst. verbr. R.
32,22	4	3	h. w.
43,59	3	10	h. verst. verbr. verschob. R.
44,03	5		
81,92	4	5	h. verst. verbr.
87,20	4	2	h. w. u. verbr.
87,94			
91,60	3	3	h. u. verbr.
98,46	3	—	obl.
99,27	5	12	h. verst. verbr.
4202,21	6	5	h. w. verbr.
19.52	3	6	h. verst. verbr. R.
27,60	4	1	h. w.
33,81	3	2	h. w. verbr.
36,12	4		
50,33	4	—	obl.
50,99	6	8	h. verst. verbr. verschob. R.
60,70	10	8	h. verbr. verschob. R.
71,35	4	3	h. w. verbr. verschob. R. r. bei Lockyer
71,99	10	6	
82,59	3	5	h. verst.
94,32	4	4	h.
99,43		3	
4308,10	15	12	h. stark verbr. verschob. R. r. bei Lockyer
15,25	3	4	h. verst. verbr.
25,97	15	12	h. stark verbr. verschob. R. r. bei Lockyer
83,73	20	10	sr. stark verbr. r. bei Lockyer
4404,95	15	12	sr. weniger verbr. r. bei Lockyer
15,30	10		
59.27	2	3	h. verst. verbr.
66,70		5	
76,19		4	
82,40		2	
94,75		4	
4528,80	3	5	h. verst. verbr. R.
84,01	2	3	h. verst. verbr.

Quecksilber.*

Entladungserscheinungen: Wie bei Kupferelektroden, jedoch schnellere Trübung des Wassers. Eine Elektrode wird schwarz, die andere bleibt metallisch glänzend.

Spektrum: Sehr schwacher kontinuierlicher Grund von 2800 ab. Fast sämtliche Linien des Luftfunkens sind im Spektrum des Wasserfunkens verschwunden. Nur drei treten auf und zwar als äußerst schwache, unscharfe helle Linien.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3125,70	10	1	h. w. u.
31,80			
4358,78	200		

Magnesium.

Entladungserscheinungen: Starke Zerstäubung bei geringer Trübung des Wassers.

Spektrum: Kontinuierlicher Grund von etwa 2000 ab.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2776,77	6	3	r. w. verschob. V.
78,34	5	2	
79,93	10	5	r. w. verschob. V.
81,52	5	2	
83,08	6	4	
90,99	100	2	h. stark w. verbr. R. enh.
95,62	500	100	r.
98,17	100	1	h.
2802,80	500	100	r.
52,20	100	—	obl.
2915,60	10	2	h. w. verbr. R. verschob. R. enh.
28,93	200	50	
36,80			
3063,00	1	1	r. Wasserbanden
67,00			
89,00			
74,10	2	—	obl. enh.
3093,25	2	2	r.
97,20			
3330,20	3	—	obl.
32,42	5	—	obl.
3722,72	1	3	r. verst. verbr. Fe.
27,78	2	2	h. diff. verbr. Fe.
3829,50	200	30	r.
32,44	300	50	
38,43	500	100	
54,50	2	—	obl. enh.
90,50			
92,20	3		
95,88	5		
4226,89	2	5	r. verst. verbr. Ca.
4481,30	50	30	h. diff. verbr. enh.
5167,55	10	3	r. w.
72,87	20	5	
83,84	30	10	

Nickel.

Entladungserscheinungen: Sehr geringe Zerstäubung bei langsamer und schwacher Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher, kontinuierlicher Grund von 2350 ab.

* als Kupferamalgam.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
2394,68	15	1	h. stark w. u. verbr. R.
2416,21	15	2	
37,98	10	3	
73,28	5	2	h. w.
84,41	3	1	h. w. diff. verbr.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
2505,94	3	2	h. w.
11,00	10	5	h. verbr.
39,20	2	1	h. w.
46,01	6	4	h. verbr. R.

Von 2560 bis 2790 sind die auftretenden Linien hell, geschwächt und teilweise diffus verbreitert.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
2795,62	10	8	h. w. u. R. Mg.
2802,80	5	3	
05,80	2	3	h. verst.
11,00	1	1	r. Wasserbande
21,45	1	1	r.
42,55	1	2	h. verst.
52,20	1	1	r. u. verbr. Mg.
63,84	3	3	h.
2913,71	2	2	
33,13	1	1	h. u. Mn.
39,39			
44,03	2	1	r. u.
47,56	1	3	h. verst.
49,29	2		Fe.
84,30	2	2	r. w.
81,81	3		
88,21	1	2	h. verst.
92,75	2	2	r.
94,60	3		
3002,65	5	6	r. verst. verbr.
03,76	4	5	
12,14	5	4	r.
19,27	2	2	r. u.
32,00	1	1	r.
38,09	4	4	r. verst.
50,99	6	5	r.
54,46	3	2	
57,79	4	3	
63,00	1	1	r. Wasserbande
64,76	2	1	h. u.
67,00	1	1	r. Wasserbande
80,90	2	1	r.
87,20	2	5	h. verst. u. r.
89,00	1	1	r. Wasserbande
97,26	2	1	r.
99,26			
3101,70	15	20	r. verst. verbr.
02,02			
05,60	2	1	r. u.
14,25	2	1	r. u.
34,21	4	8	r. verst.
97,24	2	1	r. u.

Wellen-länge	J_L	J_w	Bemerkungen
3214,21	1	1	h. diff. verbr.
17,95	2		
21,43	3	3	r.
21,80			
25,18	2	2	r. u.
33,05	3	4	r. verst.
34,76	2	2	r.
43,20	3	3	
48,57	1	1	r. u.
49,55			
50,90	2	—	obl.
75,03	1	1	r. u.
3312,46	2	1	h. diff. verbr.
15,80	—	5	r. verschob. R.
20,41	3	3	
22,46	—	2	
50,56	2	3	h. verst. verbr.
61,71	3	2	r.
65,90	6	3	r. w. verbr.
66,31			
66,92	2	—	obl.
70,71	4	5	r. verst.
72,14	3	3	r.
74,13	10	—	obl.
74,36		2	r.
74,77		—	obl.
80,74	6	8	r. verst.
91,20	4	3	r.
93,16	7	5	
3407,43	2	4	h. verst. verbr.
13,61	3	2	r. w. u.
14,05	2		
14,91	10	15	r. verst. verbr.
23,88	5	3	r.
33,70	6	4	
37,42	5	3	
46,41	9	3	r.
53,06	5	3	
54,29	2	1	
55,40	3	2	h. verbr. Co. dagegen r. im Co-Spektrum

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3458,62	10	5	r. verbr.
61,84			
66,00	3	2	h. Co.
67,63	2	1	r.
69,61			
71,50	2	2	h. stark verschob. R.
72,71	5	4	sr. verbr.
83,95	4	2	r. w.
86,05	2	1	r. w. u.
93,13	15	8	r. verbr.
3501,01	4	2	r.
10,52	10	3	r. w. verbr.
14,13	8	—	obl.
15,21	10	10	r. verbr.
19,90	3	1	r. u.
24,69	15	20	r. verst. verbr.
48,32	3	—	obl.
66,55	10	8	r. verbr.
72,06	3	2	r.
76,91	3	5	h. verst. verbr.
97,86	6	2	r. w. verschob. R.
3602,44	2	—	obl.
09,49	1	1	r. u.
10,68	4	2	r. w.
12,91	3	1	
19,54	15	10	r. verschob. R.
3624,89	2	—	obl.
64,26	3	1	h. verbr. verschob. R.
74,29		2	
88,57	2	1	h. verbr.
3736,96	3		
69,62	5	10	h. verbr. stark verschob. R.
75,74		3	
83,67		3	
3807,29	7	4	tlw.r.dunkle Kante n. V. verbr. und stark verschob. R.
31,87	2	1	h. verbr.
49,69	2	3	h. verst. verbr. verschob. R.
58,50	8	5	tlw.r.dunkle Kante n.V. verbr. u. stark verschob. R.
89,80	2	1	h. verbr. Co.
94,23			
33,81	8	15	h. verst. verbr. V. verschob. V. Ca.
68,62	5	8	h. verstr. verbr. Ca.
73,75	2	—	obl.
4192,23	1	1	h. u.

Bis 4400 fehlen sämtliche Linien des L-Funkens im Spektrum des W-Funkens.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
4401,77	15	10	h. verbr. R. verschob. R.
59,25	5	3	h. verbr. R. verschob. R.
70,70			
4592,76	3	2	h. verbr.
4605,20	4	2	h. verbr. R.
48,89	4	3	h. verbr. R.
4714,67	10	8	h. stark verbr. R.

Blei.

Entladungserscheinungen: Ungemein starke Zerstäubung bei sehr schneller Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher, kontinuierlicher Grund von 2600 ab. Die Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
2476,49	6		
2562,39	5		
77,40		—	enh. obl.
2614,29	10		
63,22			
2802,10	30	5	r. verbr.
23,29	10	2	r.
33,13	15	1	r. verbr.
73,42	10	2	r.
78,00	5	1	r. Sb.
3030,01	5	1	h. verbr. Sb.
31,00	3	1	r. verbr.
3137,91	10	—	obl. enh.
76,62	10	1	r. enh.
77,67	3	2	h verbr. Fe.
3232,65	20	3	h. verbr. R. verschob. R. Sb.
41,15	20	1	h. diff. verbr. Sb.
47,66	30	20	r. verbr. verschob. V. Cu.
62,48	30	1	h. verbr. R. verschob. R. Sn.
67,75	20	1	h. verbr. R. verschob. R. Sb.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
3274,08	20	20	r. verbr. verschob. V. Cu.
3573,03	20	10	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. R. u. stark verschob. R.
3639,72	20	20	r.
71,72	10	1	r. verbr.
83,64	50	50	r.
3740,28	30	20	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. R. u. stark verschob. R.
86,50	4	—	obl. enh.
99,70	5	1	h. w. stark verschob. R. Fe.
3854,11	15	—	obl. enh.
4019,76	10	2	h. verbr.
58,00	300	100	r.
62,30	10	1	r.
4168,20	10	2	h. w. verbr.
4226,89	1	5	r. verst. verbr. Ca.
42,80	10	—	obl. enh.
45,42	500	50	h. w. stark verbr. R.
4387,11		30	verschob. R. enh.

Platin.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei schneller Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher, kontinuierlicher Grund von 2300 ab.

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
2377,35	8	1	h. w. u.
2420,92	5	1	h. w. u.
24,99	10	3	h. w.
34,53	6		
42,72	6	2	h. w. u.
50,55	5		
67,52	5	—	obl.
67,66			
87,09	5	1	
87,29			h. w. u.
88,92	5	2	
2513,99	4	2	h. w. u.
72,70			
98,46	2	1	Fe.
2616,82	3	2	h. w.
25,42	5	3	
28,10	5	1	r. w. u.
46,99	4	1	r. w. u.
50,96			

Wellenlänge	J_L	J_w	Bemerkungen
2659,53	10	5	r.
2702,49	6	2	r. w. u.
05,98	5		
17,68	3	2	h. verbr.
19,10	4	2	r. u.
26,49	2	3	verst. h.
29,98		1	w. u.
34,03	6	2	r. w.
74,90	15	10	h. verbr. stark verschob. V.
93,84	30	20	
94,32			
2813,48	2	3	h. verst. diff. verbr.
14,11			
22,61	3	2	h.
30,39	5	5	r. verschob. V.
75,20	2	2	h. u. diff. verbr.
75,90			
77,58	10	8	

Die große Intensität ist dadurch zu erklären, daß die Kupferlinie bei 2877,97 teilweise mit dieser Linie zusammenfällt.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2890,51	3	5	h. verst.
94,00	3	2	r. w.
97,99	3	—	obl.
99,79	2	5	h. verst.
2912,38	2	2	u. h. verbr.
13,66		3	
19,45	2	2	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. R.
29,90	8	5	r. w.
58,65	2	3	h. diff. verbr.
59,23			
60,87	2	1	h. w. u.
98,08	10	8	r
3001,31	5	10	h. verst. verbr. R. verschob. R.
02,39	2	—	obl.
17,35	2	3	h. verst. diff. verbr.
17,97			
36,52	3	5	h. verst. verbr.
42,72	4	3	r. w.
64,82	10	15	r. verst. verbr.
3100,13	2	5	h. verst. verbr. R.
39,49	4	1	h. w. verschob. R.
44,25	2	3	h. verst. verbr. R.
45,14			
56,69	3	4	h. verst. verbr. verschob. R.
59,22	2	5	
79,11	1	3	h. verst. u.
3200,86	3	10	h. verst. verbr. verschob. R.
04,19	5	4	h. w. verbr.
30,45	2	3	h. verst. verbr.
33,57			
42,86	2	1	r. w. u.
43,85	1	5	h. verst. verbr. R.
47,66	12	10	r. verbr. Cu.
52,14	3	2	h. u.
56,06	5	5	h. verst verbr. R.
68,55	2	2	h. diff. verbr.
74,08	10	8	r. Cu.
82,09	2	1	r. w.
90,37	3	5	h. verst. verbr. R.
3302,02	15	20	h. verst. verbr. verschob. R.
15,20	2	1	h. u.
23,92	2	3	h. verst.
40,25	1	2	h. verst.
44,05	2	3	
67,15	2	4	h. verst. verbr. R.
83,98			

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
3404,80	5	3	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. u. verschob. R. Pd.
08,29	8	5	h. verst. verbr. stark verschob. R.
21,41	3	2	h. verbr. R. Pd.
28,07	1	2	h. verst. verbr. R.
33,62	2	1	h. u. verbr. Pd.
35,03	3	1	r. u. Ir.
41,61	2	3	Pd.
47,91	1	2	h. verst. verbr.
54,00	1	2	
54,30			
81,34	3	2	Pd.
83,57	2	1	h. u. verst.
85,42	5	10	h. verst. verbr. R. verschob. R.
3514,86	1	1	h. verbr. u.
17,11	2	2	Pd.
26,82	1	2	h. verst.
28,66		1	
36,04	2	4	h. verst. verbr. R.
51,51	2	5	verst. verbr. verschob. R.
53,21	4	3	h. verbr. verschob. R.
71,34	1	3	Pd.?
72,16			h. verst. diff. verbr.
77,37	2	5	h. verst. verbr. R.
3609,01	6	5	tlw. r. dunkle Kante n. V. verstärkte helle Kante, verbr. u. verschob. n. R. Fe.
28,27	4	8	h. verst. verbr. verschob. R.
38,95	3	5	
43,30	6	10	h. verst. verbr. verschob. R.
36,38	3	2	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. verschob. R. Ir.
72,15	3	4	h. verst. verbr. verschob. R.
74,20	2	3	
90,54	2	1	r. Pd.
3700,06	2	5	h. verst. verbr. verschob. R.
49,62	5	1	r. Fe. fällt mit der Luftlinie bei 3749,66 tlw. zus.
66,55	1	3	h. verst. verbr.
68,51	1	2	
3803,20	1	3	h.
18,81	3	5	h. verst. verbr.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
3900,89	4	2	h. w.
23,15	15	20	h. verst. verbr. verschob. R.
34,03	10	8	h. w. Ir.
66,51	6	10	h. verst. verschob. R.
68,62	5	2	Ca.
70,21	3	2	h. w. verschob. R.
96,72	2	3	h. verst.
4046,60	6	20	h. verst. verbr.
61,81	2	3	h. verst.
81,64	2	3	h. verst.
4118,83	10	30	h. verst. verbr. R. verschob. R.
.64,72	7	10	h. verst. verbr. verschob. R.
92,58	5	8	

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
4288,20 88,54	2	5	h. verst. verbr.
4327,22	3	5	tlw. r. dunkle Kante n. V. verbr. u. verschob. R.
92,00	3	8	verst. verbr. u. h. verschob. R.
4442,73	10	15	h. verbr. u. verschob. R.
98,89	5	3	h. verbr.
4514,32	3	8	h. verst. verbr. R.
52,60	6	20	h. verst. stark verbr. R. u. verschob. R.

Zinn.

Entladungserscheinungen: Starke Zerstäubung bei sehr schneller Trübung des Wassers.

Spektrum: Kontinuierlicher Grund von 2500 ab. Fast sämtliche Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
2221,25 29,20	10	—	obl.
2571,70	5	—	
2631,97	4	1	h. verbr. enh.
43,70	6	1	
58,71	10	1	
2706,57	10	1	r. w.
79,89	4	—	obl.
85,15	3	—	
2813,70	4	—	
40,10	20	5	r. w. verbr.
50,71	6	1	
63,33	15	4	
96,23	3	—	obl. enh.
3009,25	10	8	r.
32,99	3	—	obl.

Wellen-länge	J_L	J_W	Bemerkungen
34,24	10	10	r.
3142,01	3	1	h. w. verbr.
75,15	20	20	r.
3262,48	30	30	
83,60	20	15	h. verbr. R. enh.
3599,00	40	—	obl. enh.
3655,91	3	2	h. verbr.
3708,10	40	—	obl. enh.
45,80	50	1	h. w. verbr. R. enh.
3801,32	20	25	tlw r. dunkle Kante n. V. verbr. u. verschob. R.
3907,38	100	5	h. w. verbr. enh
33,81	1	2	h. verst. verbr. V. Ca.
4058,00	2	1	h. verschob. R. Pb.

Bei 4227 tritt eine schwache Umkehrung auf, der im Spektrum des Luftfunkens nichts entspricht. (Ca.?)

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
4525,00	30	20	h. stark verbr. R. verschob. R.
85,80	20	10	h. verbr. verschob. R. enh.

Tantal.

Entladungserscheinungen: Geringe Zerstäubung bei sehr langsamer Trübung des Wassers.

Spektrum: Kontinuierlicher Grund von 2400 ab. Eine überraschende Ausnahme macht das Tantalspektrum in bezug auf die Zahl und das Aussehen seiner Linien. Von den bekannten Luftlinien abgesehen — die ja auch in allen anderen Spektren fehlen — sind fast sämtliche Linien des Luftfunkens im Spektrum des Wasserfunkens vertreten und haben sowohl ihre Intensität wie auch ihre Schärfe wenig geändert. Merkwürdigerweise sind auch keine Umkehrungen, Selbstumkehrungen oder teilweise Umkehrungen zu beobachten. Diese Tatsachen haben mich bewogen, von der Aufstellung einer Tabelle der Linien Abstand zu nehmen.

Thallium.

Entladungserscheinungen: Starke Zerstäubung bei geringer Trübung des Wassers.

Spektrum: Schwacher kontinuierlicher Grund von 2600 ab

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2298,25	4	—	
2452,02	4	—	obl. enh.
2530,94	6	—	
80,30			
2665,80	1		
2709,30		—	obl.
68,00	2		
2918,47	3	1	r. w. verbr.
21,70	2	1	
3091,88	10	5	h. w. stark verbr. u. verschob. R. enh.
3229,90	3	1	r. w.
3456,50	6	—	obl. enh.
3513,42	2	—	
19,35	20	20	r. verbr.
29,54	10	10	
3775,89	20	5	r. w. diff. verbr.
5350,65	20	5	r. w. verbr.

Zink.

Entladungserscheinungen: Sehr starke Zerstäubung bei schneller Trübung des Wassers.

Spektrum: Sehr schwacher kontinuierlicher Grund von 2500 ab. Alle Linien niederer Intensität sind verschwunden.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
2502,28	100	—	enh.
58,22	200	—	enh.
2771,10	8	—	
2801,15	10	—	obl.
3018,53	3	—	
36,00	5	—	
72,23	10	—	

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
76,03	5	—	obl.
3282,49	100	1	h. w. verbr. V.
3302,75 03,10	300	5	sr. w.
45,20 45,71	350	10	sr. w.

Bis 4680 sind alle Linien des Luftfunkens im Spektrum des Wasserfunkens verschwunden.

Wellenlänge	J_L	J_W	Bemerkungen
4680,43	300	10	h. w. verbr. u. verschob. R.
4722,50	500	10	
4810,71	400	5	

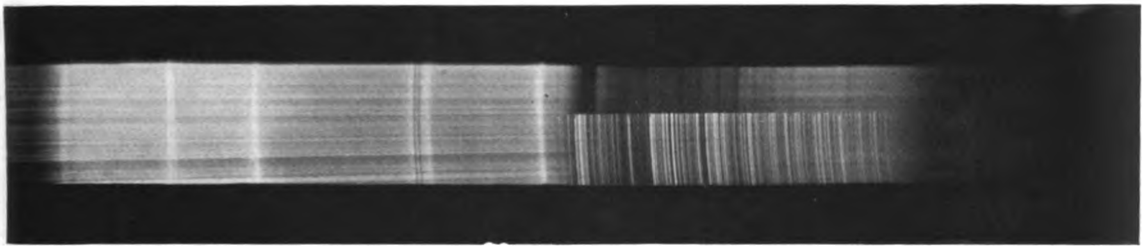
Von folgenden Elementen konnte ich wegen Mangel an geeignetem Material kein Spektrum erhalten: Wismut, Kohlenstoff, [16]) Mangan und Titan. Von Vanadium stand mir nur eine für längere Expositionszeit nicht ausreichende Menge zur Verfügung.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

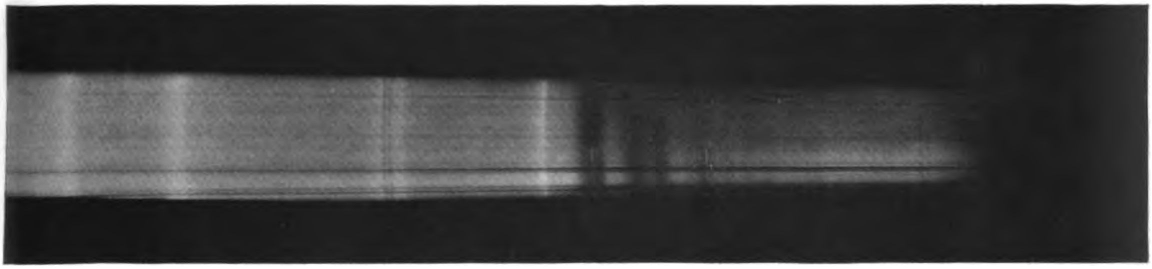
1.



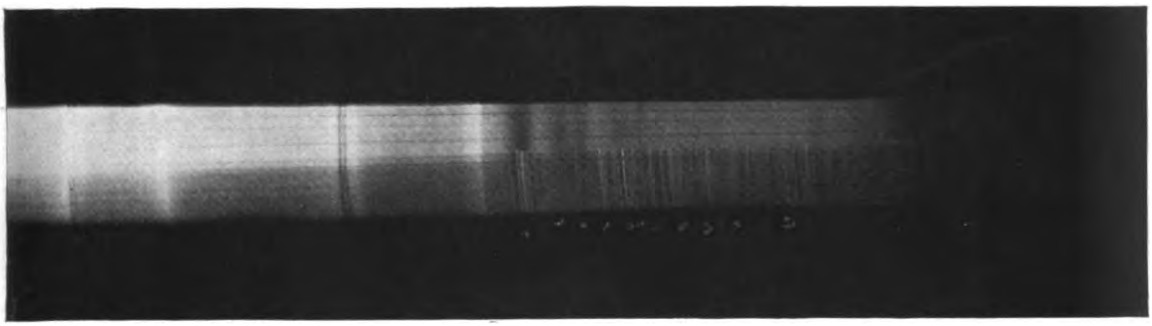
2.



3.



4.



Wilhelm Mies.

Verlag von Johann Ambrosius-Barth, Leipzig.

Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten.

Von

Wilhelm Mies.

Mit 1 Tafel.

Hartley, Pauer und Grebe haben mehrfach darauf hingewiesen, daß Paraxylol im Ultravioletten ein schönes Bandenspektrum zeigt, das einen besonders regelmäßigen Bau aufweist. Da nun Paraxylol bisher nur im Anschluß an Arbeiten über Absorption des Benzols untersucht worden ist, habe ich es auf Veranlassung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser unternommen, die Absorption ultravioletter Strahlen bei Paraxyloldämpfen wie seiner Lösungen in Alkohol unter den verschiedensten Bedingungen eingehend zu untersuchen.

Als Lichtquelle verwendete ich die von Konen angegebene, die darauf beruht, daß ein Aluminiumfunke unter Wasser ein weit ins Ultraviolette reichendes kontinuierliches Spektrum liefert. Die Lichtquelle war im Prinzip eingerichtet, wie die von Grebe[1]) angewandte. Doch war die Flasche durch ein rechteckiges Glasbecken ersetzt, das mit einer zu- und wegführenden Wasserleitung in Verbindung stand, um das so lästige Ausgießen des durch das schnelle Zerstäuben der Aluminiumelektroden getrübten Wassers zu umgehen, indem für kontinuierliche Erneuerung gesorgt war. Die beiden Elektroden saßen je an der Spitze einer Schraubenspindel, die so in das Gefäß eingelassen war, daß die freien Enden der Aluminiumdrähte genau gegeneinander bewegt werden konnten. Die Funkenstrecke im Wasser durfte höchstens 1 mm lang gewählt werden, um dunkle Entladung zu vermeiden. Vor ihr befand sich im Gefäß ein Quarzfenster, das den ultravioletten Strahlen den Austritt gestattete. Die verwendeten Aluminiumdrähte hatten wie bei Grebe einen Durchmesser von 2 mm.

Die Elektroden standen mit einem großen Klingelfußschen Induktorium von 1 m Schlagweite in Verbindung, in das noch eine Luftfunkenstrecke von ungefähr 1 cm Länge und ein Kondensator

eingeschaltet waren. Da mir während meiner Aufnahmen zweimal der von mir angefertigte große Kondensator von 12 Glasplatten (von je 80 cm^2) infolge der hohen Spannung fast vollständig zertrümmerte, verwendete ich bei meinen beiden letzten Versuchen (Paraxyloldampf bei 70° C und 90° C) ein kleineres Induktorium von 30 cm Schlagweite, das mit Akkumulatoren und Turbinunterbrecher betrieben wurde.

Die weitere Versuchsanordnung war folgende:

Als Spektralapparat diente ein Steinheilscher Quarzspektrograph, der so justiert wurde, daß im ultravioletten Teil des Spektrums auf 1 mm der photographischen Platte durchschnittlich 10,5 *AE* kamen. Bei einer späteren Nachjustierung wurde die Dispersion etwas vergrößert, so daß sie pro 1 mm 8,5 *AE* betrug. Das Licht der oben erwähnten Lichtquelle wurde mit Hilfe einer sphärischen und einer zylindrischen Quarzlinse auf den Spalt des Spektrographen geworfen. Dabei war darauf zu achten, daß Lichtquelle, Mittelpunkte der Linsen und Längsachse des Kollimatorrohrs auf einer Geraden lagen, damit Prisma und Linsen gut ausgenutzt wurden. Zwischen Spalt und Zylinderlinse befand sich das Absorptionsgefäß, dessen jeweiliger Bau weiter unten angegeben ist.

Die Aufnahmen wurden auf Platten größter Empfindlichkeit der Firma Lumière et ses fils Lyon Monplaisir gemacht. Entwickelt wurden sie mit Agfa-Rodinal-Entwickler. Die Belichtungszeit betrug bei Dämpfen 20 Minuten bis 1 Stunde, bei Lösungen in Alkohol 1—7 Stunden.

Die Messungen der Dampfspektren wurden auf der Teilmaschine des Bonner Instituts ausgeführt,. die bei einer Ganghöhe von 0,33 mm noch Tausendstel dieser Ganghöhe abzulesen gestattet. Zur Messung der unschärferen Flüssigkeitsaufnahmen diente ein (von Reis angefertigter) Maßstab mit 0,1 mm Teilung.

Als Normalen für die Messungen der Banden dienten mir 15 Linien eines bei halb abgeblendetem Spalt über die Platte geworfenen Funkenspektrums des Eisens. Die Wellenlängen dieser Normalen wurden mit Hilfe des „Atlas der Bogen- und Funkenspektra von Hagenbach und Konen“ im Vergleich mit dem Bogenspektrum (nach Kayser und Runge) bestimmt. Sie waren:

2841;	2785;	2756,75;	
2705;	2665,5;	2632;	
2600;	2586,75;	2564,5;	
2531;	2504,5;	2468;	
2440;	2412;	2383;	*AE*

Die Genauigkeit beträgt bei Dampfbanden $\pm 0{,}5$ *AE*, bei unschärferen können Fehler bis ± 1 *AE* vorkommen. Bei den verwaschenen Bandenköpfen der Lösungen können die Fehler bis $\pm 1{,}5$ *AE* betragen.

Die verwendete Substanz war von **Merck** bezogen.

A. Paraxyloldämpfe.

Es gelangten zunächst Paraxyloldämpfe unter Atmosphärendruck zur Untersuchung.

Als Absorptionsgefäß diente ein durch zwei Quarzplatten abgeschlossenes Messingrohr von 10 cm Länge. Es hatte einen doppelten Mantel und trug zwei Röhren, von denen eine mit dem Innern in Verbindung stand und zum Einführen des Paraxylols diente; die andere führte in den hohlen Mantel und diente zum Einfüllen des Wassers, durch dessen Erhitzen die Temperatur nacheinander auf 3°, 15°, 30°, 40°, 85° C gebracht wurde.

Die Ergebnisse der Messungen waren folgende:

Tabelle 1.

3° C. λ	15° C. λ	3° C. λ	15° C. λ	3° C. λ	15° C. λ
2813,75	2813,5	2678	2677,5	2589	2589
06,5	06	73	73,5	B 84,75	B 84,75
00	00	70,5	70,5	82,5	82,5
A 2785	A 2785,25	66,75	66,75	75,5	75,5
	71,5	A 64,5	A 64,5		72
	64,5	61	61,5	68,5	68,25
B 57,5	B 57,25	58,25	58	64	64
51,5	51	52,5	52,5	A 58	A 58,25
48,5		50,5	50,5		51
44	44		47,5	46,5	46
36,5	37	43,5	43,5	B 33	B 32,75
30	30	41	41	30,75	30
26		B 37,5	B 37,5	21,5	21,5
A 22,5	A 22,5		2630,5	17,75	17,5
09,5	09,5	27	27,5		12
04,75	04,5		24,25	A 08	A 08
B 2696	B 2696	A 11	A 11	05,75	05,75
	91,25	08	08	2494,75	2495
88,75	88,5	2597,5	2597,5	B 83	B 82,5
82,5	82,5	95,25		A 59,5	A 59,5
80,5	80	92,5	92		

Bemerkungen: A bedeutet den Anfang der Bandengruppen der Hauptserie. Die Köpfe treten stark hervor. B bedeutet den Anfang der Bandengruppen einer stark hervortretenden zweiten Serie.

Beide Aufnahmen zeigen nach ultraviolett noch einige schwache Bandenköpfe, doch so verwaschen, daß eine Messung unmöglich.

Die nächsten Aufnahmen bringen diese Köpfe deutlicher, so daß ich in Tabelle 2 ihre Wellenlängen angeben kann.

Tabelle 2.

	30° C λ		40° C λ			85° C λ
	2813,5		2813,75			2814
	06		05,5			06
	00		00			00
	2791,5		91			92
A	85	A	85		A	85,5
	71		71			†
	64,75		65			
B	57,5	B	57,5			
	51		51	⎫		
	44		44,25	⎪		
	36,5		36,5	⎪		
	30		30,5	⎪		
	26		26	⎪		
A	22,5	A	22,5	⎪		
	17,5		18	⎪		
			13,5	⎪		
	09,5		09,5	⎪		
	04,5		04,75	⎪		
B	2695,5	B	2695,5	⎪		
	93,5			⎪		
	91		91	⎪		
	88			⎬ *		
	85			⎪		
	82,5			⎪		
	80		80,5	⎪		
	77,5			⎪		
A	64,5	A	64	⎪		
	52,5			⎪		
	50,25		50	⎪		
	43,5			⎪		
	41,5			⎪		
	37		37,25	⎪		
	30,5		30,5	⎪		
	27			⎪		
	24,25		24	⎭		

	30° C λ		40° C λ		85° C
A	2611	A	2611	⎫	†
	08		07,5	⎪	
	2597,5		2597,5	⎪	
			95,5	⎪	
B	84,5			⎬ *	
	82,5		82,5	⎪	
	75			⎪	
	71,5			⎪	
	68		68	⎭	
	63,5		64		
	60,25		61		
A	57,5	A	58		
	54,5		55,5		
	51				
	48		48		
	46		46		
B	33	B	33		
	30,5		30		
	21		21,5		
	17,75		17,75		
	11,5		12		
A	07,5	A	07,5		
	05,5		05,5		
			2499,75		
	2497,5		97,5		
	94,5		94,5		
B	82,5	B	82,5		
	70,5		70,5		
A	59	B	59		
	47		47		
B	34		34		
	24,5		24,5		
A	11,5	A	12,5		
	00		00		
B	2388,5	B	2389		2389

Bemerkungen:

A bedeutet den Anfang der Bandengruppen der Hauptserie. Die Köpfe treten stark hervor.

B bedeutet den Anfang der Bandengruppen einer ebenfalls stark hervortretenden zweiten Serie.

* Die kontinuierliche Absorption hat in dem markierten Gebiete das Spektrum wesentlich geschwächt.

† Die kontinuierliche Absorption hat so zugenommen, daß bis 2389 AE alles Licht absorbiert wird.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, treten bei den einzelnen Temperaturen fast alle Bandenköpfe wieder auf, und zwar genau an derselben Stelle —, solange sie nicht im Gebiet der kontinuierlichen Absorption untertauchen. Um dies bei höheren Temperaturen zu vermeiden, muß die Schichtdicke entsprechend verringert werden. So wurde mit einem rechteckigen Quarzfläschchen, das 1 cm Paraxylolschicht faßte, der Versuch bei einer Temperatur von 70° C (die Heizung geschah elektrisch) wiederholt.

Tabelle 3.

70° C	Fortsetzung	Bemerkungen.
2784,75	24,25	
57,25	2611	
51	2597,5	
43,75	84,75	
36,5	82,5	
29,5	74,5	
25,5	58,25	
22,5	33,5	
09	21,25	
2695,25	17	
82,5	08	
80	2494,5	
66,75	83,5	
64,5	71,25	
50	60	
43,5	48	
37,5		

Die Schichtdicke von 1 cm verwandte ich auch zur Untersuchung eines unter einem Druck von mehr als 1 Atm. befindlichen ungesättigten Dampfes. Zu diesem Zwecke wurde das mit etwas Substanz gefüllte Quarzfläschchen zugeschmolzen und auf 90° C erhitzt. (Tabelle 4.)

Die Messungen ergeben nirgends eine Veränderung der selektiven Absorption. Weder Temperatur noch Schichtdicke noch Druck haben bei den von mir gewählten Intervallen die Lagerung der Bandenköpfe beeinflussen können. Letztere sind, soviel meine Untersuchungen zeigen, keiner Verschiebung unterworfen, die nicht innerhalb der oben angegebenen Versuchsfehler fällt. Auch ist eine bemerkenswerte Verbreiterung der Banden nicht zu konstatieren. Nur scheint bei konstanter Schichtdicke mit wachsender Temperatur die Intensität der Bandenköpfe der längsten Wellen etwas zuzunehmen. Bei allen Aufnahmen sind die Kanten der letzten Banden etwas verwaschen.

Von Einfluß ist die Änderung der Temperatur und Schichtdicke auf die kontinuierliche Absorption. Sie wächst, wie schon angedeutet, mit Temperatur und Schichtdicke, und zwar am stärksten in dem nach rot liegenden Teil des Spektrums, indem das Wachstum nach kürzeren Wellen zu kontinuierlich abnimmt, bis es bei $\lambda = 2389$ ungefähr relativ gleich 0 ist.

Tabelle 4.

90° C λ	Fortsetzung λ	Bemerkungen
2813	2611,25	
05,75	08,5	
00	2597,5	
2785,5	92	
71	89,25	
64,25	85	
57,5	82,75	
51,5	75	
44	71,75	
26	58,5	
22,5	48	
09,5	33,5	
04	08	
2695,5	2483,5	
80	71,25	
64,5	60,25	
50,5	48	
37,5	34,5	
27	12,5	
24	90	

Die kontinuierliche Absorption ist einer Art langen Bande zu vergleichen, die ihren Kopf, wie stark unterbelichtete Aufnahmen zeigen, bei ca. 2800 hat und nach violett abschattiert ist.

Das Spektrum des Paraxylols ist wie das des Benzols ein ausgesprochenes Bandenspektrum. Die einzelnen Banden sind unaufgelöst. Alle Banden haben ihre Kanten nach violett und sind nach rot abschattiert.

Das Spektrum ist, wie schon besonders Grebe betonte, sehr regelmäßig gebaut. Eine Beobachtung der Aufnahmen läßt die in Tabelle 1 und 2 mit *A* und *B* bezeichneten Serien, aus denen sich noch die in Tabelle 5 mit *C* und *D* bezeichneten Banden hervorheben, deutlich erkennen. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die folgende Tabelle bestätigt vollauf die beobachtete Gesetzmäßigkeit. Die Differenzen zwischen den Gliedern der Horizontal-

reihen sind konstant. Die Differenzen zwischen den Gliedern der Vertikalreihen sind gleich und werden mit abnehmender Wellenlänge kleiner.

Tabelle 5.

A		C		B		D
2785,	14	2771	13,5	2757,5	13,5	2744
62,5		61,5		62,0		61,5
2722,5	13	2709,5	14	2695,5	13	2682,5
58,0		59,0		58,0		58,5
2664,5	14	2650,5	13	2637,5	13,5	2624
53,5		53,0		53,0		52,5
2611	13,5	2597,5	13	2584,5	13	2571,5
52,5		52,0		51,5		50,5
2558,5	13	2545,5	12,5	2533	12	2521
50,5		51,0		50,5		50,5
2508	13,5	2494,5	12	2482,5	12	2470,5
48,5		47,5		48,5		
2459,5	12,5	2447	13	2434		
47,5		47,0		45,0		
2412	12	2400	11	2389		

Setzt man für die Wellenlängen die reziproken Schwingungszahlen, so bleiben sowohl die Differenzen der Vertikal- wie der Horizontalreihen annähernd konstant, was Tabelle 5a zeigt.

Tabelle 5a.

A		C		B		D
3590,7	18,1	3608,8	17,7	3626,5	17,8	3644,3
82,4		81,9		83,4		83,6
3673,1	17,6	3690,7	19,2	3709,9	18,0	3727,9
80,0		82,1		81,6		83,1
3753,1	19,7	3772,8	18,7	3791,5	19,5	3811
76,8		77,1		77,7		77,9
3829,9	20,0	3849,9	19,3	3869,2	19,7	3888,9
78,6		78,6		78,7		77,8
3908,5	20,0	3928,5	19,4	3947,9	18,8	3966,7
78,7		80,3		80,3		81,1
3987,2	21,6	4008,8	19,4	4028,2	19,6	4047,8
78,7		77,8		80,3		
4065,9	20,7	4086,6	21,9	4108,5		
80,1		80,0		77,4		
4145,9	20,8	4166,7	19,2	4185,9		

Es wäre nun noch von Interesse, meine Messungen mit den anderen bis jetzt vorliegenden zu vergleichen. Zu diesem Zweck bringe ich in den Tabellen 6 und 7 die Messungen von Hartley[2]), Pauer[4]) und Grebe[1]) zum Abdruck.

Tabelle 6 (Hartley).

16,5° C λ	40° C λ	70° C λ	100° C λ
2673 } 72 }	2681 } 78 }	2681 } 77 }	2716 } 13 }
70 } 67 }	75 } 67 }	73 } 67 }	10 } 06 }
41 } 39 }	57 } 43 }	52 } 45 }	
37 } 35 }	40 } 39 }	42 } 34 }	
33 } 32 }	36 30	33	
31 } 28 }	29 } 25 }	29	
09 } 07 }	06		
06 } 05 }	02		
03 } 01 }			
2597 } 94 }	2596		
93 } 86 }	72 } 64 }		
84 } 82 }	62 } 59 }		
71 } 63 }	56 } 51 }		
45 } 43 }	46 } 43 }		
40 } 38 }	40 35		
35 } 32 }	2480		
2476 } 73 }	76 } 73 }		
20 } 18 }	22		
2379	20 } 19 }	2420	
	2379,5	2379	
19 bands	18 bands	8 bands	2 bands

Ein Vergleich der beiden Tabellen mit meinen Messungen zeigt, daß die Messungen Grebes meinen am nächsten kommen,

teilweise sehr gut stimmen, wenn man in Betracht zieht, daß ich mit doppelter Dispersion wie Grebe arbeiten konnte. Die Ergebnisse Hartleys weichen sehr ab. Es erklärt sich dies wohl dadurch, daß Hartley das weniger kontinuierliche Spektrum des

Tabelle 7.

Pauer	Grebe	Pauer	Grebe	Pauer	Grebe
	2755	2673	2662	2560	2555
	2748		2648		2544
2740	2741	2642	2635	2535	2531
2730	2735	2627	2624		2520
	2719	2615	2607		2505
	2707	2601	2597		2482
	2693	2585	2581		2469
2685	2680		2569		2457

Kadmiumfunkens verwendete. Hartley hat die Ausdehnung der Banden gemessen. Ich möchte dabei zur größten Vorsicht mahnen. Die Banden liegen teilweise übereinander und ich glaube daher nur eine Kante, die Köpfe, mit Sicherheit messen zu können.

Leider ist auch die von mir verwendete Lichtquelle noch nicht ganz ideal. Der kontinuierliche Grund ist durch umgekehrte Aluminiumlinien unterbrochen. Ihre nach violett liegenden Ränder, die in das Bereich der Absorptionsbanden fallen, haben die Wellenlängen 2660,25; 2651,75; 2575,5; 2568,5. Ich möchte daher die ins Bereich dieser Linien fallenden Banden nur unter Vorbehalt angeben.

B. Paraxylollösungen in Alkohol.

Während ich bei den Absorptionsspektren der Dämpfe vergeblich versuchte durch irgendwelche Variationen eine Verschiebung, nicht Verbreiterung der Bandenköpfe herbeizuführen, gelang es mir, eine solche deutlich bei Spektren der Lösungen in Alkohol nachzuweisen, und zwar bei Änderungen in der Konzentration der Lösungen. Es gelangten 50%, 20%, 10%, $\frac{1}{2}\%$ und $\frac{1}{50}\%$ Lösung zur Untersuchung. Die drei ersten wurden für kapillare Schicht (ca. 0,01 mm) behandelt, da sich enorme Absorption zeigte. Trotzdem betrugen die Belichtungszeiten für 50%, 20% und 10% Lösung $6\frac{3}{4}$, 4 bzw. 2 Stunden. Da nun die Absorption mit der Konzentration schnell abnimmt, mußte ich bei $\frac{1}{2}\%$ Lösung 1 mm,

bei $^1/_{50}\,^0/_0$ 15 mm Schicht wählen. Hier betrugen die Belichtungszeiten noch 2 bzw. $1\,^1/_2$ Stunde.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 8.

$^1/_{50}\,^0/_0$ λ	$^1/_2\,^0/_0$ λ	$10\,^0/_0$ λ	$20\,^0/_0$ λ	$50\,^0/_0$ λ
2731	2733	2735,5	2736,5	Von
2676	2678	2680	2681	ca. 2785
2645	2648	†	†	– 2470
			2637,5	wird alles Licht
2623	2625		2628	absorbiert.
2598	2600	2601,5	2603	
2591	2593	2594	2596	
	2552		2553	
2542	2544	2546	2547	
		2537,5	2538	
	2524			
2518	2519,5		2522,5	
	2502	2502	2502	
	2496		2488	
			2483	
2468	2470	2471,5	2473	
	2448		2451	

† Die Bandenköpfe sind durch die negativen AL-Linien verdeckt.

Es zeigt sich also eine deutliche Verschiebung mit wachsender Konzentration nach rot, die für das Interval $^1/_{50}\,^0/_0$—$20\,^0/_0$ Lösung 5 *AE* beträgt. Diese Verschiebung hat nun mit einer Verbreiterung der Banden nichts zu tun. Erstere fällt vollkommen aus dem Bereich derselben, zumal sie mit wachsender Konzentration nach rot erfolgt; eine Verbreiterung, wenn eine solche vorliegt, würde nach violett erfolgen.

Tabelle 9.

Hartley	Pauer
2749—2731	2765—2735
	2700—2680
2701—2653	2670—2650
	2630—2620
	2617—2605

Absorptionsbanden von alkoholischen Lösungen des Paraxylols sind noch von Hartley (Verdünnung 1 : 1225)[3]) und Pauer[4]) gemessen worden. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, stimmen deren Ergebnisse mit meinen gut überein, abgesehen davon, daß sie eine viel geringere Anzahl von Banden gemessen haben.

Zum Schlusse möchte ich noch die Frage streifen über den Zusammenhang zwischen Dampf- und Flüssigkeitsspektrum des Paraxylols. Zu diesem Zwecke habe ich in Tabelle 10 den bei $^1/_2\,^0/_0$ Lösung in Alkohol gemessenen Bandenköpfen, die auch bei anderen Konzentrationen wiederkehren, die entsprechenden Dampfbanden gegenüberzustellen versucht.

Tabelle 10.

Bd. der Lösung	Diff.	Bd. des Dampfes
2733 (3659)†	10,5	2722,5 A*
2678 (3734)	13,5	2664,5 A
2648 (3776)	10,5	2637,5 B
2625 (3810)	14	2611 A
2593 (3856)	8,5	2584,5 B
2544 (3931)	11	2533 B
2519,5 (3969)	11,5	2508 A
2496 (4006)	13,5	2482,5 B
2470 (4049)	10,5	2459,5 A
2448 (4085)	14	2434 B

* Die Bezeichnungen A und B weisen auf die Serien A und B in Tabelle 5 hin.

† Die eingeklammerten Zahlen geben den Wert von $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ an.

Es treten also, wie zu vermuten, die beiden Hauptserien *A* und *B* der Dampfbanden auch hier bei allen Aufnahmen wieder auf, und zwar von *A* wie von *B* je fünf mittlere Gruppen. Außerdem zeigen sich bei den konzentrierten Lösungen noch einige schwache Banden, die bei $^1/_{50}\,^0/_0$ Lösung wieder verschwinden.

Das Flüssigkeitsspektrum ist gegen das Dampfspektrum um 10—14 *AE* nach rot verschoben, und zwar bleiben, wie die in der Tabelle zugefügten Schwingungszahlen zeigen, die ersten Differenzen derselben annähernd konstant.

Diese Konstanz der Differenzen bei Flüssigkeits- und Dampfspektren macht es unmöglich, mit Hilfe der Deslandresschen Formel $\lambda^{-1} = A + Bm + Cm^2$ näher auf die Ergebnisse meiner Messungen einzugehen, da diese konstanten Differenzen verursachen, daß das Glied Cm^2 praktisch gleich Null wird und infolgedessen die quadratische Gleichung in eine lineare übergeht. Die interessante Frage, ob beide Serien *A* und *B* von demselben Bandenkopf ausgehen und welcher Gleichung in bezug auf diesen Kopf sie genügen, ist also leider nicht zu entscheiden.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und mit der er mir während der Ausführung immer zur Seite gestanden. Ferner fühle ich mich veranlaßt Herren Dr. Bakowski und Dr. Grebe zu danken für ihre wertvolle Hilfe bei meinen Arbeiten. Herrn A. Spengler danke ich für das Überlassen einiger Platten.

Literatur.

1) L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett. Bonn 1905.

2) W. N. Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues, at Different Temperatures and Pressures, and of Solutions of Benzene. London 1908.

3) W. N. Hartley, Trans. chem. soc. 1885. **47.** 685—757.

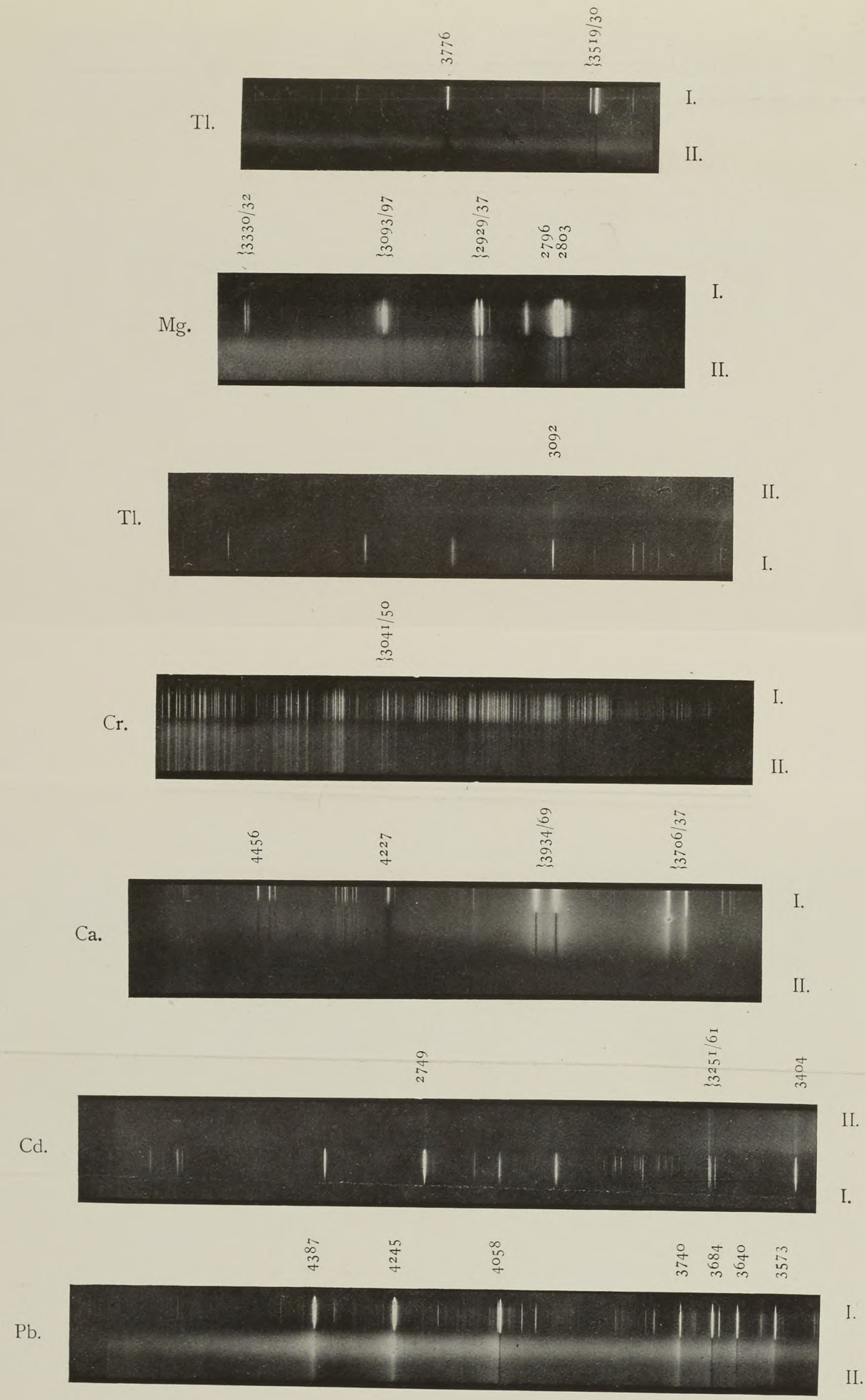
4) Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61.** 363 ff.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

Ich weise noch auf nachstehende 4 Reproduktionen meiner Aufnahmen hin.

1. *P*-Xylol-Dampf bei 30° C;
2. „ „ „ 40° C;
3. „ -Lösung in Alkohol (½%);
4. „ „ „ „ (20%).

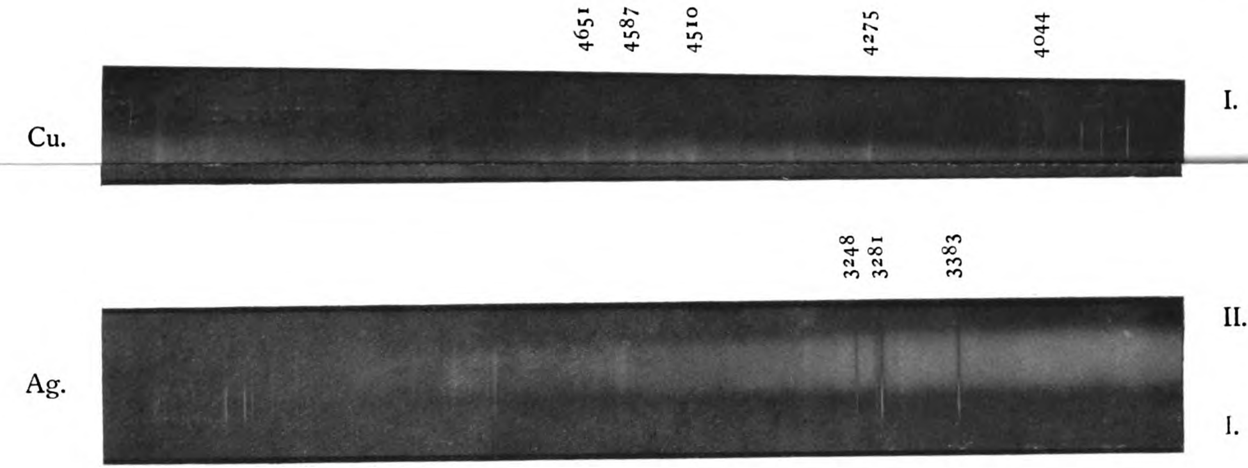
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.



*) I ist das Spektrum des Luftfunkens, II das Spektrum des Wasserfunkens.

Heinrich Finger.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Heinrich Finger.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 11.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien in Funkenspektren.

Von

Heinrich Finger.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

(Fortsetzung aus Heft 10.)

V. Diskussion der Tabellen.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Beim Vergleich der Luft- und Flüssigkeitsfunken fällt zunächst auf, daß das in Luft stets auftretende Spektrum der Luft im Flüssigkeitsfunken fehlt. Dafür tritt in diesem ein mehr oder weniger ausgedehntes kontinuierliches Spektrum auf, dessen Maximum bei verschiedenen Elementen verschieden liegt und das sich unter Umständen bis ins äußerste Ultraviolett erstreckt. Eine eingehende Erörterung folgt später. Neben dem kontinuierlichen Spektrum tritt bei manchen Elementen, jedoch nicht bei allen, als Neuerscheinung das Wasserdampfspektrum mit mehr oder minder großer Intensität, und zwar umgekehrt, auf, wie Konen an Kupfer und an Aluminium bereits früher bemerkt hat. Dazu sind die Linien des gewöhnlichen Funkenspektrums in verschiedener Weise affiziert. Einige fehlen, andere sind gegen den kontinuierlichen Grund umgekehrt, wieder andere selbstumgekehrt, symmetrisch oder einseitig verbreitert, bei manchen kombinieren sich diese Erscheinungen und es treten scheinbare Verschiebungen auf; endlich gibt es auch Spektra, wie z. B. das des Tantals, bei welchen nichts von diesen Veränderungen wahrzunehmen ist. Es ist wohl nicht überflüssig, hervorzuheben, daß alle Veränderungen nicht etwa von der zufälligen Gestalt und Stellung der Elektroden abhängen, sondern stets in gleicher Weise auftreten; denn man erhält immer dasselbe Spektrum, wenn Elektroden aus reinem Metall unter gleichen Erzeugungsbedingungen benutzt werden. Es ist dann anscheinend die Menge der Dämpfe konstant. Ändert man diese jedoch, indem man Legierungen benutzt, so treten auch

andere Umkehrungserscheinungen auf. Dies zeigt sich aufs deutlichste an den Linien der Verunreinigungen, welche unter Umständen nicht umgekehrt sind, während die entsprechenden Linien der reinen Substanz als Umkehrungen auftreten. Diese Erscheinung ist aber nichts Besonderes, sie stimmt überein mit den Beobachtungen, die man auch beim Funken oder Bogen in Luft macht. Sehr auffällig ist auch, daß bei keinem der untersuchten Spektren von den Linien des stets auftretenden Wasserstoffs oder Sauerstoffs oder endlich von den Linien der in dem Wasser gelösten Salze auf den Spektrogrammen eine Spur zu sehen ist, trotz der enormen Empfindlichkeit der Spektralreaktion gewisser Linien wie von H und K von Ca und der Linien des Na. Da meist Wasserleitungswasser benutzt wurde, waren diese Elemente stets in relativ reichlicher Menge zugegen. Erwähnt muß allerdings werden, daß in einer einprozentigen Lösung von NaCl mit Eisenelektroden die Natriumlinien mit dem Auge gesehen wurden. Dieselben waren jedoch außerordentlich schwach und nur in der Aureole des eigentlichen Funkens anwesend. Außerdem treten in einigen Fällen Spuren der Calciumlinie 4226 auf. (Siehe allgemeines Resultat.)

2. Das Verhalten der gesetzmäßig gelagerten Linien.

Was das Verhalten der einzelnen Linien betrifft, so bewährt sich die Regel, daß Linien, die zu Serien gehören, sich auch hinsichtlich der im Flüssigkeitsfunken auftretenden Veränderungen gleich verhalten. Ich lasse zunächst eine Zusammenstellung der Serienlinien sowie der Paare und Triplets folgen, welche in den von mir untersuchten Spektren auftreten.

Von der zweiten Mendelejeffschen Gruppe lassen die Alkalien keine Untersuchung unter Wasser zu. Ich habe allerdings einen Versuch gemacht mit Natriumamalgam und für kurze Augenblicke einen Funken unter Wasser herstellen können, der eine trübe hellgelbe Farbe und im Spektroskop die *D*-Linie zeigte. Da jedoch infolge der Funkenexplosion die Elektroden sofort deformiert wurden, war es mir nicht möglich, eine Aufnahme zu machen. Dagegen wurden die Spektren von Kupfer und Silber untersucht.

1. Kupfer.

Die auftretenden Serienlinien sind:

5220,25	h.	3274,08	r.
18,45	h.	47,66	r.
5153,33	h.		

Die drei ersten hellen Linien bilden ein Paar der ersten Nebenserie, mit der Ordnungszahl n = 4. Die beiden anderen umgekehrten Linien sind das isolierte Paar der hypothetischen Hauptserie. Außerdem tritt noch ein helles Paar auf, das keiner Serie angehört, aber mit dem isolierten Paare gleiche Schwingungsdifferenz hat:

5782,30	h.
00,39	

Alle Linien der zweiten Nebenserie sind verschwunden.

2. Silber.

Die auftretenden Serienlinien sind:

5471,72	h.	3383,03	r.
65,66		3280,81	
5209,25			

Die drei ersten hellen Linien sind ein Paar der ersten Nebenserie mit der Ordnungszahl n = 4; die beiden anderen umgekehrten Linien bilden das isolierte Paar der hypothetischen Hauptserie. Sämtliche Linien der zweiten Nebenserie sind verschwunden.

In der dritten Gruppe sind untersucht worden:

Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium und Quecksilber.

1. Magnesium.

Die auftretenden Serienlinien sind:

3838,43	n = 4.	r.	5167,55	n = 3.
32,44			72,87	
29,50			83,84	
3097,20	n = 5.		3336,90	r. n. = 4.
93,25			2781,52	n = 6.
			78,34	
			76,77	

Die Linien der ersten Reihe gehören der ersten Nebenserie, der zweiten Reihe der zweiten Nebenserie an. In beiden Serien treten also nur Umkehrungen auf. Sie ordnen sich nach Triplets wie folgt:

3838,43	5167,55
32,44	72,87
29,50	83,84

3097,20	3336,90
93,25	—
—	—
	2781,52
	87,34
	76,77

Ferner sind noch vier Paare mit gleicher Schwingungsdifferenz zu sehen, die keiner bekannten Serie angehören und abwechselnd als helle und umgekehrte Linien auftreten, nämlich:

2936,80 / 28,93 } h.	2802,80 / 2795,62 } r.	2798,17 / 90,99 } h.	2783,08 / 79,93 } r.

2. Calcium.

Die auftretenden Serienlinien sind:

4456,80 / 56,12 / 55,01 } r. n = 4.	3973,95 / 57,22 / 49,00 } r. n = 4.
4435,88 / 35,20 / 25,62 } n = 4 r.	3181,60 sr? n = 7
3644,53 / 30,86 / 24,20 } r. n = 5.	

Alle Serienlinien sind, von einer abgesehen, umgekehrt, und zwar gehören die Linien der ersten Reihe zur ersten Nebenserie, der zweiten Reihe zur zweiten Nebenserie. Die ersten sechs Linien bilden ein kompliziertes Triplet, die anderen einfache Triplets, also zu je drei Linien:

4456,80 / 56,12 / 55,01 / 35,88 / 35,20 / 25,62 } Triplet.	3973,95 / 57,22 / 49,00
3644,53 / 30,86 / 24,20	3181,60 / — / —

Von den zwei isolierten Triplets ist das eine umgekehrt, das andere verschwunden:

$$\left.\begin{array}{r} 4318{,}81 \\ 4299{,}13 \\ 89{,}50 \end{array}\right\} \text{r.}$$

Zwei Paare mit gleicher Schwingungsdifferenz zeigen gleiches Verhalten:

$$\left.\begin{array}{r} 4302{,}68 \\ 4283{,}17 \end{array}\right\} \text{r.} \qquad \left.\begin{array}{r} 3006{,}94 \\ 2997{,}42 \end{array}\right\} \text{r.}$$

Zwei Paare mit der doppelten Schwingungsdifferenz zeigen entgegengesetztes Verhalten:

$$\left.\begin{array}{r} 3968{,}62 \\ 33{,}81 \end{array}\right\} \text{r.} \qquad \left.\begin{array}{r} 3737{,}35 \\ 06{,}30 \end{array}\right\} \text{h.}$$

Hierzu gehören die bekannten Linien *H* und *K*, die als Verunreinigungen in anderen Spektren meistens hell auftreten.

3. Zink.

Die auftretenden Serienlinien sind:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} 3345{,}71 \\ 45{,}20 \\ 03{,}10 \\ 02{,}75 \end{array}\right\} \text{sr.} \\ 3282{,}49 \;\; \text{h.} \end{array}\right\} n = 4. \qquad \left.\begin{array}{r} 4810{,}71 \\ 4722{,}50 \\ 4680{,}43 \end{array}\right\} \text{h. } n = 3.$$

Die Selbstumkehrungen und die helle Linie der ersten Reihe gehören zur ersten Nebenserie. Die auffallende Erscheinung, daß das Verhalten der letzten Linie von den übrigen Serienlinien abweicht, kehrt auch im Kadmiumspektrum wieder. Die in der zweiten Reihe stehenden hellen Linien gehören der zweiten Nebenserie an.

4. Cadmium.

Die auftretenden Serienlinien sind:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} 3612{,}99 \\ 10{,}61 \\ 3467{,}77 \\ 66{,}34 \end{array}\right\} \text{r.} \\ 03{,}72 \;\; \text{h.} \end{array}\right\} n = 4. \qquad \left.\begin{array}{r} 5086{,}06 \\ 4800{,}09 \\ 4678{,}49 \end{array}\right\} \text{h. } n = 3.$$

Wie beim Zink, so weicht auch beim Cadmium eine Linie in der ersten Nebenserie von dem gleichen Verhalten der anderen ab.

Die auftretenden Linien der zweiten Nebenserie sind wieder hell. Nach Triplets ordnen sich die Serienlinien wie folgt:

—	5086,06
3612,99	4800,09
10,61	4678,49
3467,77	
66,34	
03,72	

Zwei Paare mit gleichen Schwingungsdifferenzen bestehen aus „enhanced lines“ und sind, wie die meisten anderen dieser Linien, hell:

3535,83	h.	2748,85	h.
3250,51		2573,18	

5. Quecksilber.

Die geringe Zahl der auftretenden Quecksilberlinien läßt in dem Spektrum keine Gesetzmäßigkeit erkennen.

Die untersuchten Elemente der vierten Gruppe sind:
Aluminium und Thallium.

1. Aluminium.

Die auftretenden Serienlinien sind:

3092,89	n = 4.	3961,74	n = 3.
82,30		44,22	
	r.		r.
2575,22	n = 5.	2660,50	n = 4.
68,11		52,60	

Alle auftretenden Serienlinien sind umgekehrt; sie ordnen sich zu Paaren in der oben angedeuteten Weise. In jeder Nebenserie ist das Paar kürzerer Wellenlänge verschwunden.

2. Thallium.

Die auftretenden Serienlinien sind:

3529,54	n = 4.	5350,65	n = 3.
19,35		3775,89	
	r.		r.
2921,7	n = 5.	3229,90	n = 4.
18,47			

Wie beim Aluminium, so sind auch hier alle Serienlinien umgekehrt. In beiden Spektren sind die isolierten Paare mit gleichen Schwingungsdifferenzen verschwunden.

In der fünften Gruppe sind untersucht worden: Zinn und Blei.

1. Zinn.

Serienlinien sind nicht bekannt. Von den Triplets mit gleichen Schwingungsdifferenzen ist eine Linie (3801,32) teilweise umgekehrt; die anderen sind vollständig umgekehrt. Ihre Anordnung ist folgende:

3801,32	3330,83	2850,71
3175,15	2840,10	—
3009,25	2706,57	—

2. Blei.

Serienlinien sind nicht bekannt. Vier Triplets mit gleichen Schwingungsdifferenzen zeigen gleiches Verhalten der entsprechenden Linien, nämlich:

4168,20	h.	4019,76	h.
2873,42	r.	2802,10	r.
—		—	
3740,28	tlw. r.	3573,03	tlw. r.
—		—	
—		—	

Die auftretenden Linien zweier anderer Triplets verhalten sich entgegengesetzt:

3671,72	r.	3262,48	h.
—		—	
—		—	

Die Tatsache, daß Linien desselben Triplets verschiedenes Verhalten zeigen, läßt nach den bisherigen Erfahrungen darauf schließen, daß das Triplet keiner Serie angehört.

Diskussion der Gesetzmäßigkeiten.

Alle auftretenden Linien von Hauptserien sind ausgesprochen umgekehrt und symmetrisch verbreitert, wie in den ersten Tabellen angegeben ist.

Die Linien erster Nebenserien zeigen für Elemente derselben Mendelejeffschen Gruppe gleichmäßiges Verhalten; sie sind nämlich in der zweiten Gruppe hell, in der dritten und vierten umgekehrt. Eine Ausnahme hiervon macht das Zink, dessen erste Nebenserie aus Selbstumkehrungen und einer hellen Linie besteht, die auch im Cadmiumspektrum auftritt.

Ebenso regelmäßig verhalten sich die Linien zweiter Nebenserien. Sie sind bei den Elementen der zweiten Mendelejeffschen Gruppe verschwunden, der dritten und vierten Gruppe umgekehrt, mit Ausnahme von Zink und Cadmium, deren zweite Nebenserien hell sind.

Im Gegensatz zu den Serienlinien erfahren die auftretenden Paare und Triplets mit gleichen Schwingungsdifferenzen keine für die einzelnen Gruppen der Elemente charakteristischen Veränderungen, wenn auch die Linien desselben Paares oder Triplets sich gleich verhalten. Aber auch hier finden sich Ausnahmen in den Spektren von Zink und Blei, deren Tripletlinien kein regelmäßiges Verhalten zeigen, eine Erscheinung, die sich mit der Tatsache, daß in diesen Spektren noch keine Serien gefunden worden sind, wohl vereinbaren läßt.

3. Das Verhalten der „Enhanced Lines".

Die ersten Tabellen zeigen, daß die „Enhanced Lines" im Spektrum des Wasserfunkens durchweg hell sind. Dies gleiche Verhalten der Linien ist um so auffallender, als sie — wie die Diskussion der Gesetzmäßigkeiten ergeben hat — niemals als Serienlinien auftreten. Sie bilden also eine für das Funkenspektrum besonders typische Gruppe von Linien. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß diese Linien ihren Charakter auch im Wasserfunken beibehalten, daß sie also nochmals verstärkt sind gegen die Intensität der entsprechenden Linien des Luftfunkens, und zwar um so mehr, als diese letzte Entladungsart bei dem bedeutend gesteigerten Potentialgefälle erst recht den Charakter einer Funkenentladung trägt. Wenn nun auch in vielen Fällen eine Steigerung der Intensität zu beobachten ist, so gilt diese Regel keineswegs allgemein, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht.

Intensitäten der „Enhanced Lines"[17]) in den Spektren des Luft- und Wasserfunkens.[18])

1. Aluminium.

Wellenlänge	J_L	J_W	Wellenlänge	J_L	J_W
2631,83	4	3	3900,83	2	5
2816,41	20	30	4513,00	5	3
3587,05	100	200	29,70	7	4
3601,98	30	20	4663,55	3	5
12,62	20	10			

2. Calcium.

Wellenlänge	J_L	J_W
3159,06	50	10
79,51	50	5
81,60	10	5
3706,30	50	20
37,35	50	20
3933,81	1000	200
68,62	500	100

3. Cadmium.

Wellenlänge	J_L	J_W
2573,18	30	1
2748,85	50	3
3250,51	20	10
3535,83	4	3
4415,91	20	100
5338,00	80	10
5379,00	100	30

4. Eisen.

Wellenlänge	J_L	J_W
4219,52	3	6
50,99	6	8
71,99	10	5
4308,10	15	12
25,97	15	12
83,73	20	10
4404,95	15	12
15,30	10	12
66,70	2	4
4584,01	2	3

5. Magnesium.

Wellenlänge	J_L	J_W
2790,99	100	2
98,17	100	1
2915,60	10	2
28,93	200	50
36,80	200	50
4481,30	50	30

6. Blei.

Wellenlänge	J_L	J_W
3176,62	10	1
4245,42	500	50
4387,11	500	30

7. Zinn.

Wellenlänge	J_L	J_W
2631,97	4	1
43,70	6	1
58,71	10	1
3283,60	20	15
3352,47	20	20
3745,80	50	1
3907,38	100	5
4585,80	20	10

Diskussion der „Enhanced Lines".

Man kann die Intensitätsänderungen der „Enhanced Lines" beim Übergang vom Luft- zum Wasserfunken allgemein dahin charakterisieren, daß bei den Metallen, die unter Wasser stark zerstäuben, die Linien sehr geschwächt, bzw. ganz verschwunden sind. Eine Ausnahme hiervon macht das Aluminium und die Linie 4415,91 des Cadmiums. Von den wenig zerstäubenden Hartmetallen konnte ich leider nur eine Tabelle, nämlich von Eisen, aufstellen, und zwar in dem Bereiche von 4200—4500. Sie zeigt entgegengesetztes Verhalten der Linien; denn einige sind nochmals verstärkt, die anderen wenig geschwächt.

Dies verschiedene Verhalten der „Enhanced Lines" unter denselben Emissionsbedingungen berechtigt uns zu der Annahme, daß diese Linien keinen gemeinsamen Ursprung haben, sondern ihre Entstehung verschiedenen Vorgängen verdanken. Aus diesem Grunde scheint es nicht angängig zu sein, wenn Lockyer sie als eine zusammengehörige Gruppe von Linien, ja als ein besonderes Linienspektrum betrachtet, dem er den Namen Testspektrum gegeben

hat. Lockyer nimmt nämlich an, daß die „Enhanced Lines“ Linien hoher Temperatur sind, was aber keineswegs der Fall ist, weil sie sonst im Spektrum des Wasserfunkens sämtlich verstärkt oder geschwächt sein müßten, je nachdem sich die Temperatur des Entladungsfunkens gegen den Luftfunken vergrößert oder verkleinert hat. Da das Wasser ein Erhitzen der Elektroden verhindert und die erzeugten Dämpfe stark abkühlt, so kann man wohl als sicher annehmen, daß die Temperatur des Wasserfunkens niedriger ist als die des Luftfunkens, und es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß diejenigen Linien, welche im Spektrum des Wasserfunkens geschwächt sind oder gar verschwinden, Temperaturlinien sind. Dagegen muß die Entstehung der im Wasserfunken nochmals verstärkten Linien durch andere Umstände begünstigt werden, etwa durch chemische Anregung oder durch das gesteigerte Potentialgefälle, und es würden dann diese Linien mit Recht den Namen „Funkenlinien“ verdienen.

4. Vergleich der Intensitätsänderungen der Linien des Luft- und Wasserfunkens mit den Intensitätsänderungen der Linien des Funkens in Luft und im Wehneltunterbrecher.

Wie ich schon früher bemerkt habe, scheint bei den Entladungserscheinungen in Flüssigkeiten die Natur des Mediums, in welchem die Entladungen stattfinden, eine nur untergeordnete Rolle zu spielen. Außer der schon angeführten Tatsache, daß die Anwesenheit von Salzen in der Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluß auf das Spektrum ausübt, sprechen auch die Intensitätsänderungen der Linien des Funkens im Luft- und im Wehneltunterbrecher dafür, die Morse[19]) und W. v. Bolton eingehend untersucht haben.

Vergleicht man ihre Intensitätsangaben mit den von mir beobachteten Intensitäten, so zeigt sich, daß im allgemeinen die Intensitätsänderungen unter beiden Entladungsbedingungen in demselben Sinne stattfinden, wenn auch die Intensitätszahlen oft beträchtliche Unterschiede aufweisen, was hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß — wie ich schon früher erwähnte — Exner und Haschek für linienarme Spektra sehr große Intensitätseinheiten gewählt haben. Was außerdem das Auftreten zahlreicher Gegensätze in den Intensitätsänderungen anbetrifft, so glaube ich diese teils auf die Verschiedenheit der Erzeugungsbedingungen des Funkens, teils auf die in der Einleitung näher erörterte Schwierigkeit der Intensitätsschätzung zurückführen zu können.

Ich lasse eine Zusammenstellung beider Tabellen, in denen auch die Intensitäten der Linien des Bogens enthalten sind, für den vorliegenden Wellenlängenbereich folgen:

Silber.

Finger			Morse		
Wellenlänge	Luftfunke	Wasserfunke	Luftfunke	Bogen	Wehneltfunke
3280,81	100	30	60	50	30
3330,00	—	—	—	—	2
58,90	—	—	—	—	2
83,03	100	50	60	50	50
3546,50	—	—	—	2	1
83,00	—	—	—	2	2
3639,50	—	—	—	—	1
82,64	—	—	1	15	1
3781,00	—	—	—	—	1
92,00	—	—	4	—	—
3907,50	—	—	—	1	1
43,00	—	—	1	1	—
63,00	—	—	—	—	2
81,90	—	—	—	3	—
4055,39	5	—	1	15	5
5209,25	15	10	100	50	40
5465,66	30	50	—	50	100
71,72	3	5	—	20	—
		Aluminium.			
3587,05	100	200	50	20	25
3601,98	30	20	30	4	4
12,62	20	10	15	—	2
3702,70	—	—	2	—	—
13,85	—	—	8	—	2
3944,22	50	100	50	60	50
61,74	100	200	100	100	100
bis 4511	—	—	—	Heads of flutings!	
13,00	5	3	—	„ „ „	
29,70	7	4	—	„ „ „	
4663,55	3	5	—	Second band head.	
		Calcium.			
3179,51	50	5	20	—	—
3644,53	4	1	10	20	2
3706,30	50	20	50	10	20
37,35	50	20	50	25	30
3933,81	1000	200	100	100	60
68,62	500	100	60	70	40
4226,89	100	20	40	100	30
83,17	20	5	6	10	5
89,50	20	5	4	10	5
99,13	20	5	3	5	3
4302,68	50	10	5	8	8
07,92	20	5	3	8	3
18,81	30	8	7	10	3
4425,62	20	3	7	15	3
35,20	20	5	10	20	8
55,01	30	8	15	30	15

Cadmium.

Finger			Morse		
Wellenlänge	Luftfunke	Wasserfunke	Luftfunke	Bogen	Wehneltfunke
3250,51	20	14	10	15	3
52,80	5	—	—	—	—
61,21	15	5	25	20	8
3403,72	30	3	30	20	25
66,34	30	5	50	30	40
67,77	15	1	50	30	40
3535,83	4	3	—	—	—
3610,61	100	20	50	30	50
12,99	15	1	—	—	1
14,60	3	—	—	—	1
4415,91	20	100	20	—	3
4678,49	50	30	25	40	40

Kupfer.

3247,66	30	50	20	5	20
74,08	20	50	20	20	30
3308,07	5	10	3	3	1
37,97	2	1	—	—	1
3450,50	2	1	—	—	—
76,13	2	1	—	—	—
83,90	2	1	—	—	—
3512,25	2	1	—	—	—
30,53	2	1	—	—	3
99,27	3	5	—	—	5
3602,17	3	5	—	—	5
86,69	3	10	—	—	—
4022,85	—	—	1	8	5
43,62	3	30	—	—	—
62,87	3	—	—	8	6
4228,10	1	1	—	—	—
75,30	5	100	—	6	20
4378,38	3	20	—	4	—
4509,59	3	10	—	—	4
39,90	2	5	—	—	—
56,06	1	2	—	—	—
87,20	3	15	—	6	4
4651,38	6	20	2	8	50
5153,33	10	15	5	25	30
5218,45	20	18	20	15	100
5700,39	5	10	3	15	20
5782,30	12	15	5	20	50

Eisen.

3872,70	4	3	4	8	6
78,20	4	2	4	8	8
78,78	5	1	4	8	8
86,45	5	5	5	6	8
87,21	3	3	4	6	6
88,69	4	8	—	—	—
95,80	3	—	3	5	5
99,86	4	—	4	6	5
3903,10	5	8	5	8	6
06,61	—	—	4	6	1

Eisen (Fortsetzung).

	Finger		Morse		
Wellenlänge	Luftfunke	Wasserfunke	Luftfunke	Bogen	Wehneltfunke
3919,20	—	—	4	6	4
20,41	4	—	—	—	—
23,08	4	—	—	—	—
28,09	4	—	4	8	6
30,47	4	—	4	8	6
48,91	2	3	—	—	—
50,13	2	2	—	—	—
51,35	2	2	—	—	—
56,63	3	10	3	6	2
56,89	3	10	3	6	2
69,43	5	5	6	8	10
97,55	3	5	3	6	3
4005,41	6	8	6	7	10
09,87	2	2	2	5	1
14,69	2	3	2	5	1
45,99	15	10	15	15	30
63,78	10	12	10	20	30
71,90	8	12	8	20	25
4118,69	3	8	3	10	5
32,22	4	3	5	10	10
44,03	5	10	6	10	10
81,92	4	5	4	8	8
87,20	4	2	4	10	10
87,94	4	2	4	10	10
91,60	3	3	3	10	4
98,46	3	—	—	—	—
99,27	5	12	6	10	12
4202,21	6	5	6	10	10
19,52	3	6	3	5	4
27,60	4	1	3	10	8
33,81	4	2	3	10	7
36,12	4	2	3	10	10
50,33	4	—	6	10	10
50,99	6	8	6	10	10
60,70	10	8	12	10	8
71,35	4	3	12	10	12
71,99	10	6	12	10	12
82,59	3	5	4	8	5
94,32	4	4	4	8	6
99,43	4	3	4	8	7
4308,10	15	12	15	10	12
15,25	3	4	3	10	5
25,97	15	12	15	10	15
83,73	20	10	15	15	15
4404,95	15	12	12	15	15
15,30	10	12	10	10	12
59,27	2	3	—	—	—
66,70	2	5	2	6	5
76,19	2	4	2	8	6
82,40	2	2	3	4	3
94,75	2	4	2	4	8
4528,80	3	5	3	6	10
84,01	2	3	—	—	—

Magnesium.

	Finger		Morse		
Wellenlänge	Luftfunke	Wasserfunke	Luftfunke	Bogen	Wehneltfunke
3330,20	3	—	7	8	7
32,42	5	—	10	10	10
36,90	8	1	12	15	12
41,00	—	—	—	—	2
3437,50	—	—	15	—	—
3720,00	—	—	—	—	10
24,00	—	—	—	—	15
30,00	—	—	—	—	20
3829,50	200	30	20	10	20
32,44	300	50	30	15	30
38,43	500	100	40	20	40
54,50	2	—	—	—	1
4352,00	—	—	3	12	5
4443,50	—	—	—	—	b
49,00	—	—	—	—	b
81,00	50	30	30	—	30
5167,55	20	3	20	—	20
72,87	20	5	30	—	30
83,84	50	10	50	—	50

Blei.

3573,03	20	10	20	20	25
3639,72	20	20	20	25	40
71,72	10	1	10	20	8
83,64	50	50	50	20	30
3740,28	30	20	30	—	25
86,50	4	—	—	—	—
99,70	5	1	—	—	—
3854,11	15	—	15	—	—
4019,76	10	2	10	20	8
58,00	300	100	100	40	50
4062,30	10	1	10	8	6
4168,20	10	2	10	12	5
4242,80	10	—	10	—	—
45,42	500	50	100	—	6
4387,11	500	30	100	—	5

Platin.

3900,89	4	2	5	5	8
11,06	2	2	3	2	2
23,15	15	20	15	3	15
25,48	2	3	—	—	—
48,53	2	3	3	6	2
66,51	6	10	7	12	10
68,62	5	2	—	—	—
70,21	3	2	—	—	—
96,72	2	3	3	—	2
4046,60	6	20	—	—	—
61,81	2	3	—	—	—
81,64	2	3	3	2	4
4118,83	10	30	10	10	15
64,72	7	10	7	6	10
92,58	5	8	6	6	10

	Finger		Morse		
Wellenlänge	Luftfunke	Wasserfunke	Luftfunke	Bogen	Wehneltfunke
4288,20	2	5	2	5	2
88,54	2	5	2	5	2
4302,59	2	2	2	—	3
27,22	3	5	4	10	8
92,00	3	8	5	10	8
4442,73	10	15	6	8	10
57,21	2	3	—	—	—
98,89	5	3	10	6	15
4514,32	3	8	—	—	—
52,60	6	20	8	6	10
			Zinn.		
3175,15	20	20	2	3	2
3249,00	—	—	—	—	4
62,48	30	30	15	10	20
73,50	—	—	—	—	3
83,60	20	15	20	—	3
3330,83	6	5	3	10	30
52,47	20	20	30	—	8
3599,00	40	—	—	—	—
3655,91	3	2	1	8	10
3708,10	40	—	—	—	—
45,80	50	1	1	—	1
3801,32	20	25	15	30	80
3907,38	100	5	—	—	—
4525,00	30	20	8	40	100
85,80	20	10	10	—	1
			Zink.		
3282,49	100	1	20	20	10
3302,75	300	5	30	30	15
03,10	300	5	30	30	15
45,20	350	10	40	50	20
45,71	350	10	40	50	20
3683,50	—	—	—	30	8
4058,00	—	—	—	25	5
4630,00	—	—	—	10	3
80,43	300	10	30	40	40
4722,50	500	10	40	50	50

5. Einfluß von Salzlösungen auf die Entladungserscheinungen und auf die Spektra.

Da ich bei allen Aufnahmen als Dielektrikum gewöhnliches Wasserleitungswasser benutzte, so ist es von Interesse, zu wissen, welchen Einfluß die in dem Wasser vorkommenden Salze auf die Entladungserscheinungen und auf das Spektrum ausüben. Zu diesem Zwecke habe ich in destilliertem Wasser etwas Chlornatrium gelöst und konstatiert, daß durch eine 2—3 $^0/_0$ ige Lösung die Entladungs-

erscheinungen erheblich beeinflußt werden. Die gesteigerte Leitfähigkeit des Wassers bewirkt nämlich, daß die Intensität des Entladungsfunkens stark abnimmt, bis schließlich bei höherer Konzentration die sichtbaren Entladungen ganz aussetzen. Diesen Vorgängen entsprechend ändert sich auch die Intensität des Spektrums. Schon bei Anwendung einer 3—5%igen Lösung sind die auftretenden Linien ungemein schwach, der kontinuierliche Grund ist kaum sichtbar und verschwindet allmählich bei steigender Konzentration (etwa 10%) mit den Linien. Dagegen scheinen die charakteristischen Veränderungen der Linien selbst von der Natur der Flüssigkeit unabhängig zu sein; wenigstens habe ich bei den Spektren des Eisenfunkens in destilliertem Wasser, in Wasserleitungswasser, in einer Kochsalzlösung und in einer Chlorbariumlösung keinen Unterschied im Verhalten der Linien entdecken können.[20])

6. Umkehrungserscheinungen.

Von den charakteristischen Eigentümlichkeiten der Spektren des Wasserfunkens verdienen die zahlreichen Umkehrungserscheinungen ein besonderes Interesse, da diese in einem früher noch nicht beobachteten Umfange auftreten. Was ihre Entstehungsursache betrifft, so bewirkt das bedeutende Potentialgefälle, daß der Funke bei dem geringen Elektrodenabstand ein kleines Volumen hat, und die durch ihn erzeugten Dämpfe infolge der schnellen Abkühlung im Wasser schon in einem relativ kleinen Raume große Gegensätze in der Temperaturverteilung aufweisen. Hierdurch sind nun alle Vorbedingungen für das Auftreten von Umkehrungserscheinungen gegeben.

Betrachten wir zunächst die gewöhnlichen Umkehrungen; sie verdanken ihre Entstehung dem gleichzeitigen Auftreten des kontinuierlichen Grundes, ohne den sie nicht sichtbar werden, und zwar muß sich das den kontinuierlichen Grund erzeugende Medium[21]) auf einer höheren Temperatur befinden, als das die Umkehrungen erzeugende. Sie können aber auch durch Übereinanderlagerungen zweier Linien derselben Wellenlänge entstanden sein, von denen dann die Linie höherer Temperatur als Hintergrund wirkt. Diese einfachen Umkehrungen treten in den meisten Spektren auf und zwar im Bereiche folgender Wellenlängen.

Ag 3281—3383.	Ca 3007—4426.
Al 2568—3962.	Cd 3261—3613.

Co 2843—3895.	Ni 2795—3620.
Cr 3579—4290.	Pb 2802—4062.
Cu 3247—4228.	Pt 2628—3282.
Fe 2715?—3886.	Sn 2707—3331.
Mg 2777—5184.	Tl 2918—3776.

Vom Magnesium abgesehen, liegen also alle Umkehrungen im Violett und Ultraviolett, und zwar ist die Größe der einzelnen Bereiche sehr verschieden.

Eine andere oft beobachtete Umkehrungserscheinung ist die Selbstumkehrung. Sie verdankt ihre Entstehung der gleichzeitigen Emission von dichterem heißeren und kälterem dünneren Dampfe, und da die von dem dichteren Dampfe erzeugte Linie breiter ist, als die von dem dünneren Dampfe absorbierte, so besteht die Selbstumkehrung aus einer breiten hellen Linie, die in der Mitte von einer schmalen dunklen Linie durchzogen ist. Diese Art der Umkehrung tritt besonders zahlreich im Zinkspektrum auf, dessen erste Nebenserie fast nur aus Selbstumkehrungen besteht.

Während die eben beschriebene Art der Selbstumkehrung durch symmetrische Absorption des mittleren Teiles der hellen Linie zustande kommt, sind auch vielfach unsymmetrische Absorptionen beobachtet worden, und zwar immer nur an solchen Linien, die eine einseitige nach den längeren Wellen hin gerichtete Verbreiterung zeigen. Sie sind in den Tabellen als „teilweise Umkehrungen" angegeben. Bei ihnen liegt die Absorptionslinie stets an der Seite der kürzeren Wellen. Besonders typische Beispiele finden sich im Cobaltspektrum bei 3587,35, 3845,65 und 3995,53.

Eine vierte Art von Umkehrungserscheinungen sind die mehrfachen Umkehrungen, die entstehen, wenn mehrere Schichten verschieden temperierten Dampfes gleichzeitig emittieren oder aber, wenn eine Linie, die auch ohne den kontinuierlichen Grund als Selbstumkehrung auftreten würde, durch diesen nochmals umgekehrt wird. Sie konnten bei der angewandten Dispersion nicht beobachtet werden.

7. Verschiebungen.

Eine besonders auffallende Erscheinung im Wasserfunken bilden die in allen Teilen der Spektren beobachteten Linienverschiebungen, die schon von Wilsing bemerkt worden sind. Es fragt sich nun,

sind diese Wellenlängenänderungen wirkliche oder nur scheinbare, die etwa dadurch zustande kommen, daß ein Teil einer einseitig verbreiterten Linie durch übergelagerte Absorption verschwunden ist. Da diese Absorptionslinien — wie ich schon in dem vorigen Kapitel hervorgehoben habe — immer an der Seite der kürzeren Wellen liegen, so sind im allgemeinen die scheinbaren Verschiebungen nach den längeren Wellen hin gerichtet. Es sind aber auch Verschiebungen nach den kürzeren Wellen hin beobachtet worden, namentlich von Umkehrungen. Ich möchte annehmen, daß beide Arten von Linienverschiebungen vorkommen; denn wenn ein Teil einer verschobenen Linie durch Absorption verschwindet, so muß die eine Kante dieser Linie schärfer sein als die andere, da die Absorptionslinien selbst durchweg scharf sind. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. Es treten vielmehr zahlreiche Verschiebungen von Linien auf, die nach beiden Seiten hin gleich unscharf sind und von einer übergelagerten Absorptionslinie keine Spur erkennen lassen. Soweit nun Erfahrungen über Wellenlängenänderungen gemacht worden sind, können diese Verschiebungen nur auf hohe Drucke im Funken zurückgeführt werden, für die ja auch der explosionsartige Charakter der Entladungen spricht. Verschiebungen von einigen Tausendstel AE. infolge von Dichteänderungen und Änderungen der elektrischen Bedingungen im Stromkreise sind zwar von Exner, Haschek und Kent behauptet worden, werden jedoch ebenso entschieden von Kayser, Eder und Valenta u. a. bestritten. Es wäre also zu untersuchen, ob die in einzelnen Fällen auftretenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima, ähnlich wie es Wilsing vermutet, auf Druckwirkungen zurückgeführt werden können. Die Entscheidung dieser Frage, die, wie Hale gezeigt hat, noch von weiteren Nebenbedingungen, z. B. von der Größe der im Stromkreise befindlichen Selbstinduktion und der Art der Erzeugung des Ladungsstromes des Kondensators, abhängt, ist nicht leicht zu treffen, da die Art der Verbreiterung der Linien und die oft komplizierte Umkehrung es zweifelhaft macht, was als unsymmetrische Verbreiterung oder Umkehrung oder als Verschiebung aufzufassen ist. Jedenfalls gehört zu einer derartigen Entscheidung eine Detailuntersuchung jeder benutzten Linie mit möglichst großer Umkehrung. Die von mir benutzte Auflösung war verhältnismäßig klein, um eine Untersuchung des ganzen Spektrums zahlreicher Elemente zu ermöglichen; so muß die Entscheidung einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, die in Ausführung begriffen ist.

VI. Allgemeines Resultat.

Fassen wir alle Erscheinungen zusammen, so stellt die Veränderung, welche die Funkenspektra beim Übergang vom Luft- zum Flüssigkeitsfunken erfahren, einen sehr komplizierten Vorgang dar, dessen Erklärung große Schwierigkeiten bereitet. Durch das Eintauchen des Funkens im Wasser wird die Luft ausgeschaltet, die Vorprozesse der Entladung werden andere und der ganze Vorgang wird disruptiver. Die Funkenstrecke wird verkürzt und das Potentialgefälle vergrößert. Es ist unter diesen Umständen begreiflich, daß die Entladung mit heftigen explosionsartigen Wirkungen verläuft. Ein Teil der Verbreiterungen mag auf Rechnung der auftretenden hohen Drucke zu setzen sein. Da ferner vielfach[22]) an Luftfunken die Erfahrung gemacht worden ist, daß die Steigerung des Potentialgradienten das Auftreten der verstärkten Linien und der Funkenlinien begünstigt, so kann das besonders zahlreiche Auftreten der letzteren im Flüssigkeitsfunken auf Rechnung des größeren Potentialgefälles gesetzt werden. Völlig zutreffend kann diese Erklärung jedoch nicht sein; da die Ausnahmen zu zahlreich sind. Da ferner die Dämpfung der Entladung im Wasser eine bedeutend größere ist als in der Luft, so wäre es zu erwarten, daß der Einfluß der Flüssigkeitsumgebung im umgekehrten Sinne geht, wie der Einfluß einer eingeschalteten Selbstinduktion. Auch könnte man vermuten, daß die Emission der Initialentladungen in Flüssigkeitsfunken relativ überwiegt. Wie jedoch bereits ausgeführt worden ist, kann man nicht allgemein sagen, daß die Spektra der Entladungen in Flüssigkeiten in der vom Bogen über den Selbstinduktionsfunken nach dem gewöhnlichen Funken gehenden Reihe noch jenseits des Flüssigkeitsfunkens rangieren, und für die Spektra der Initialentladungen in Flüssigkeiten feht es bisher noch an genaueren Untersuchungen.

Rätselhaft bleibt auch die Rolle, welche die Flüssigkeit bei der Entladung spielt. Es tritt sowohl eine Zersetzung der Flüssigkeit, als auch der Elektroden ein. Erstere wird in H und O zerlegt und teilweise verdampft. Die Elektroden werden je nach der Natur des Elementes, aus denen sie bestehen, in verschiedenem Grade zerstäubt, zum Teil unter Bildung von kolloidalen Lösungen. Hand in Hand damit gehen bei manchen Elementen chemische Prozesse anderer Art, z. B. Oxydation. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich chemisch nahestehende Elemente oft ganz verschieden. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß einerseits die genannten chemischen

Prozesse mitspielen, und daß diejenigen Linien verstärkt werden, deren Entstehung durch chemische Anregung begünstigt ist. Hierüber läßt sich jedoch vorläufig kein Urteil gewinnen, da einerseits über die Einzelheiten der chemischen Vorgänge nichts Näheres bekannt ist, andererseits auch für die Klassifikation der verschiedenen Linien nach dem Gesichtspunkte ihrer chemischen Anregung nur für wenige Elemente die nötigen Erfahrungen vorliegen.

Auch die Temperatur- und Dichteverteilung innerhalb des Dampfes spielen eine wichtige Rolle. Da die Abkühlung in der Flüssigkeit eine bedeutend schnellere sein muß, als in der Luft, während der Funke selbst ein kleines Volumen hat, und sich in dem kleinen Raume zwischen den Elektroden unter hohem Drucke befindet, so sind alle Vorbedingungen für starke Linienverbreiterungen und Selbstumkehrungen gegeben. Diese treten denn auch in einem sonst nicht im Funken beobachteten Umfange auf. In manchen Fällen sind fast alle Linien verbreitert und selbst umgekehrt. Die eigentlichen Funkenlinien sind nur in Ausnahmefällen selbstumgekehrt, wie man dies auch in Luft beobachtet. Dabei liegt der Bereich der Umkehrungen — wie in Luft —, so auch beim Flüssigkeitsfunken, im Violett und Ultraviolett.

Die Richtung der Verbreiterungen geht in den meisten Fällen nach den längeren Wellen hin. In derselben Richtung bewegen sich fast sämtliche Wellenlängenänderungen. Dies würde mit dem Sinn einer Druckverschiebung übereinstimmen. Da sich jedoch einzelne Ausnahmen finden und außerdem die Verschiebungen oft nur an solchen Rändern von verbreiterten Linien getroffen werden, an welchen sich anscheinend eine Umkehrung überlagert, so scheint es, daß etwaige wahre Verschiebungen nicht erhebliche Werte erreichen, vielmehr scheinbare dadurch zustande kommen, daß ein Rand einer unsymmetrisch verbreiterten Linie infolge übergelagerter Absorption verschwunden ist. Daß einzelne Linien durch Kompensation von Emission und Absorption verschwinden, ist nicht ausgeschlossen, aber in keinem Falle erwiesen worden. Dieser Punkt verlangt eine eingehendere Diskussion an der Hand von Einzelheiten, für die hier der Raum fehlt.

Während die Selbstumkehrungen und Verbreiterungen sich aus den Bedingungen des Funkens verstehen lassen, hält es schwer, sich ein Bild zu machen von der Entstehung des kontinuierlichen Spektrums und der von ihm herrührenden Umkehrungen. Zunächst steht die Intensität des kontinuierlichen Spektrums in keinem er-

kennbaren Zusammenhange mit der Zerstäubungsgeschwindigkeit, da einzelne, wenig zerstäubende Metalle intensive Spektra liefern und umgekehrt. Auch der chemische Charakter eines Elementes bietet keinen Anhalt zur Beurteilung der Intensität des kontinuierlichen Spektrums. Wie schon erwähnt, ist in destilliertem Wasser der kontinuierliche Grund am intensivsten, und erstreckt sich am weitesten in Ultraviolett. Daraus ist zu schließen, daß die Intensität mit abnehmender Leitfähigkeit zunimmt, daß sie also um so größer ist, je disruptiver der Entladungsvorgang verläuft. Daß der Ursprung der kontinuierlichen Emission im Inneren der Funkenbahn liegen muß, folgt aus der Tatsache der Linienumkehrungen. Die Elektroden sind es jedoch nicht, welche emittieren, wie man sich leicht überzeugen kann. Weiter folgt aus dem Umstande, daß die Emission bis in das äußerste Ultraviolett reicht, daß sie wahrscheinlich keine Temperaturstrahlung ist, da man sonst eine unwahrscheinlich hohe Temperatur annehmen müßte. Es handelt sich demnach um eine Lumineszenz, die im Inneren der Funkenbahn ihren Sitz hat und unter Umständen sogar die Linien umzukehren vermag. Da eine derartige Emission meines Wissens bisher, außer beim Flüssigkeitsfunken, nur in Geißlerröhren gefunden worden ist, die nach Schumanns Angaben mit sehr engen Kapillaren versehen und mit Wasserstoff gefüllt werden, so scheint es am angemessensten, anzunehmen, daß der Wasserstoff und der Sauerstoff bei den hohen Funkendrucken und der großen auftretenden Stromdichte das kontinuierliche Licht aussenden. Dadurch würde sich auch erklären, warum man von den Linien der Zersetzungsprodukte des Wassers nichts bemerkt. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß bisher noch niemals direkt ein derartiges Spektrum des Wasserstoffes nachgewiesen worden ist, wenn auch die starke Verbreiterung der 1+Linien mit dem Drucke bekannt war, und daß es ferner unter diesen Umständen nicht recht verständlich ist, warum das kontinuierliche Spektrum nicht in allen Fällen gleichmäßig auftritt. Hinsichtlich der Ausdehnung des kontinuierlichen Spektrums ist noch eine Komplikation zu berücksichtigen. So sorgfältig man auch die Flüssigkeit zirkulieren läßt, ist es doch nicht auszuschließen, daß sie in der Nähe der Elektroden eine Trübung erfährt, die bei einigen Metallen sichtbar ist, bei anderen jedoch an der Grenze der Sichtbarkeit liegt und bei noch anderen durch direkt nicht sichtbare Teilchen verursacht werden kann. In diesen Fällen erfährt das Licht des Funkens eine Schwächung durch Absorption und Diffusion.

Endlich hat man mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei den hohen auftretenden Drucken auch die anomale Dispersion eine Rolle spielt, wenn auch die Konstanz der Erscheinungen dagegen spricht, daß dies in erheblichem Maße der Fall ist.

Es ist bereits weiter oben bemerkt worden, daß zur Entscheidung und Aufklärung mancher Punkte eine Detailuntersuchung zahlreicher Linien unter Anwendung größerer Dispersion und bei Variation der elektrischen und sonstigen Bedingungen im Stromkreise erforderlich ist. Ich habe in dieser, zunächst einer Übersicht über die verschiedenen Erscheinungen bei zahlreichen Elementen gewidmeten Arbeit Einzeluntersuchungen beiseite gelassen und gedenke sie in kurzer Frist nachzuholen. Dabei verhehle ich mir nicht, daß bei der Komplikation der Erscheinungen und der sie beherrschenden Bedingungen die Hoffnung nicht allzugroß ist, durchgreifende Regeln und Gesetzmäßigkeiten zu finden. Wie so viele andere spektroskopische Arbeiten über den Einfluß der verschiedenen Bedingungen auf die Emissionsspektra der Elemente, so muß auch diese bei unserem Mangel an ausreichenden Kenntnissen über den Mechanismus der Emission sich damit begnügen, einer künftigen Emissionsoptik Material zu liefern.

Zusammenstellung.

Die Spektra der Funkenentladungen von 17 Metallen in Wasser sind eingehend untersucht und mit den Spektren verwandter Entladungsvorgänge verglichen worden. Besonders ist das Verhalten der Serien- und Funkenlinien (Enhanced Lines) geprüft und in aufgestellten Regeln festgelegt.

Das auftretende kontinuierliche Spektrum, sowie die Umkehrungs-, Verbreiterungs- und Verschiebungserscheinungen sind näher diskutiert, und es ist versucht worden, sie aus den Bedingungen der Funkenentladung verständlich zu machen.

Dabei zeigt sich, daß der Vorgang der Funkenentladung in Wasser und die ihn begleitenden Lichterscheinungen ungemein kompliziert sind, daß sie nicht denselben Charakter haben wie die Entladungen in Gasen bei hohem Druck und von zahlreichen Bedingungen abhängen.

Zur Aufklärung der spektralen Beobachtungen genügen die bisher bekannten Untersuchungen nicht; es bedarf vielmehr einer detaillierten Untersuchung der Vorgänge im Funken unter Wasser

bei großer Dispersion und unter genau kontrollierbaren elektrischen Bedingungen.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Königl. Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem langjährigen, hochgeschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Konen für die vielseitige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Ältere Literatur siehe Konen: Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden. Annalen der Physik **9.** S. 766. 1902 und Kaysers Handbuch der Spektroskopie **I.** S. 228.

2) J. Wilsing, Über die Deutung des typischen Spektrums der neuen Sterne. Sitzungsberichte der Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1899, S. 426—436.

3) Humphreys und Mohler, Effect of pressure on the wave-lengths of lines in the arc-spectra of certain elements. Astrophys Journal **3. 4. 5. 6.** 1896/97.

4) G. E. Hale, Astrophys. Journal **15.** S. 132—135, 1902 und **17.** S. 154 bis 160, 1903 (vergl. auch Anm. 20).

5) W. B. Anderson, Astrophys. Journal **24.** S. 221—254, 1906.

6) Sir N. Lockyer, Astrophys. Journal **15.** S. 190—198, 1902; Proc. Roy. Soc. **70.** S. 31—37, 1902.

7) H. Konen, Ein Beitrag zur Kenntnis spektroskopischer Methoden. Ann. d. Physik **9.** S. 766—780, 1902 u. Phys. Zeitschr. **3.** S. 537—539, 1902.

8) G. Eberhard, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1905. S. 371—382.

9) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikal. Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1.** S. 325—342, 1901.

10) J. Duffield, Phil. Trans. **209.** S. 205—226, 1908.

11) A. S. King, Astrophys. Journal **28.** S. 389—397, 1908.

12) Diese Bemerkung hat übrigens auch für die meisten sonstigen Intensitätsschätzungen an Spektrallinien Geltung. Aus diesem Grunde erscheint das Verfahren von Carlheim-Gyllensköld (Arkiv för Matem. Astro. och Fysik **4.** No. 33, 44 S., 1908), aus den Intensitäten tiefere Schlüsse auf die Energie der Linien zu ziehen, weniger berechtigt.

13) Auf den Photographien also umgekehrt.

14) Nach den Angaben von Lockyer und Reese: Astrophys. Journ. **19.** 1904 und nach Steinhausen: „Über Enhanced Lines", Dissertation, Bonn, 1904. — Das Zeichen enh. bezieht sich nur auf die Linie des Luftfunkens; es soll also nicht etwa damit gesagt werden, daß auch die Linie des Wasserfunkens gegen die Intensität der Linie des Luftfunkens verstärkt ist!

15) Zur Verminderung des Zersetzungsvorganges wurden die Elektroden mit Siegellack umgeben und nur die gegenüberliegenden Spitzen freigelassen. — Die starke Trübung ist hauptsächlich der zersetzenden Wirkung des Calciums auf Wasser zuzuschreiben.

16) Versuche wurden angestellt mit Graphit, Retortenkohle, Anthrazit und Gachat. Letzterer erwies sich als vorzüglicher Isolator.

17) Nach den Angaben von Lockyer und Reese: Astrophys. Journ. **19.** 1904 und nach Steinhausen: „Enhanced Lines", Dissertation, Bonn 1904.

18) In allen linienarmen Spektren sind die innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereiches nicht angeführten „Enhanced Lines" im Wasserfunken verschwunden.

19) H. W. Morse, Astrophys. Journ. **19.** S. 162—186, 1904 und **21.** S. 223 bis 235, 1905.

20) Im Gegensatz zu meinen Beobachtungen schreibt Hale: „Within certain limits, it may be said that the reversals tend to increase in number and in intensity in solutions of sodium chloride and other salts, with strength of the solution!"

21) Über die Entstehung des kontinuierlichen Grundes siehe „allgemeines Resultat".

22) Die neuerdings an Flammen beobachteten Intensitätssteigerungen von Funkenlinien in dem Sinne, daß diese Linien im gewöhnlichen Bunsenbrenner heller sind als in der Knallgasflamme, läßt diese Ansicht jedoch zweifelhaft erscheinen.

Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. H. Trivelli „Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weitere Eigenschaften des latenten Bildes."[1])

Von

W. H. Idzerda.

A. P. H. Trivelli hat eine Hypothese aufgestellt über die Einwirkung des Lichtes auf Silberhaloide auf Grund einiger Films, welche 3 Jahre in einer Kamera aufbewahrt worden sind und Abnormitäten zeigten. Aus diesen Abnormitäten können wir keine Schlüsse ziehen, weil niemand weiß und je wissen kann, was mit den Films passiert ist und diesen Abweichungen verschiedene Ursachen zugrunde liegen können, welche nicht ohne Beweis mit nur Lichteinwirkungen gleichzustellen sind.

Seine Hypothese basiert hauptsächlich auf der Annahme der Bildung eines mehr lichtempfindlichen α-Subhaloids mit Keimeigenschaft, das sich bei Zersetzung in ein β-Produkt ohne Keimeigenschaft umwandelt.[2]) Nehmen wir einfachheitshalber Bromsilber; dieses zeigt eine Empfindlichkeit von ungefähr 550 $\mu\mu$ bis ins Ultraviolett mit einem Maximum bei $\pm$ 450 $\mu\mu$. Das α-Produkt muß also für diese spektrale Zone eine größere Empfindlichkeit zeigen. Belichten wir jetzt die Platte während der Zeit T (wir nehmen an, daß das

Produkt IT größer als der Schwellenwert der Platte ist). Nennen wir die Zeit, in denen sich das α-Produkt aus AgBr bildet, die immer sehr kurz sein wird, t, dann gibt es drei Möglichkeiten 1. $T > t$, 2. $T < t$, 3. $T = t$.

1. $T > t$. Entsteht während der Belichtung $T - t$ das α-Subbromid, so wird es zerstört bevor das Bromsilber neues hat liefern können, das ist eben in dem Wort „mehr lichtempfindlich" enthalten. Das Zersetzungsprodukt ist das β-Subbromid ohne Keimeigenschaft. Während der Belichtung $T - t$ bekommen wir neben AgBr das β-Produkt ohne Keimeigenschaft.

2. $T < t$. In diesem Falle kann sich das α-Produkt bilden, weil es nicht durch längere Belichtung vernichtet wird. Bei dem dritten Fall $T = t$ stellt sich eine Art Gleichgewicht ein. Die Belichtungszeit bei sämtlichen photographischen Aufnahmen kann also niemals größer sein als t. Es würde sich immer ein minimales Quantum α-Produkt bilden, da nur die letzte Belichtung, kurz vor Schluß, freies α-Subbromid liefert.

Eine Schwärzungskurve gehört dann zur Unmöglichkeit; ebenso geben kontinuierliche, kurze oder lange und intermittierende Belichtungen immer dasselbe Resultat. Die Platte zeigt nach Entwicklung immer dieselbe sehr geringe Kraft. Wir kommen also in Widerspruch mit der ganzen Genesis des Photographierens; die α- und β-Produkte, im Sinne Trivellis, können sich deshalb unmöglich bilden, und seine Hypothese ist somit hinfällig.[3])

> Trivelli gibt übrigens diesen Beweis selber. Er sagt: „Setzt man eine Bromsilber-Gelatineplatte der Einwirkung eines kontinuierlichen Spektrums aus, dann wird die Entwicklungsfähigkeit bei zunehmender Belichtung vom Blauen nach dem Roten weiterschreiten. Während sich nach der Entwicklung herausstellt, daß bei zunehmender Belichtung die Dichtigkeit der Platte um und im Blauen zunimmt (nach seiner Hypothese ist dieses ausgeschlossen), zeigt das Gelb, das Orange und vor allem das Rot fortgesetzt eine sehr geringe Dichtigkeit. Es stellt sich heraus, daß die Ursache, warum die Dichtigkeit des Bildes nicht über ein Maximum geht, welches sehr tief liegt, dem Umstand zuzuschreiben ist, daß das α-Silbersubhaloid selbst eine viel höhere Rotempfindlichkeit besitzt als das Silberhaloid, so daß schon sehr schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wobei in einem progressiv verlaufenden Prozeß gleichviel α-Silbersubhaloid gebildet als vernichtet wird."[4])

Er sagt, wie wir gesehen haben, daß das α-Produkt lichtempfindlicher ist. Für Bromsilber also empfindlicher für die spektrale Zone $\pm 550\,\mu\mu$ bis ins Ultraviolett; wir können also in obengenanntem Zitat in das Wort „Rotempfindlichkeit", das Rot durch Blau, Indigo, Violett und Ultraviolett ersetzen; die Platte gibt also über das ganze Spektrum, ausgenommen ein Grün, immer eine ganz minimale Dichtigkeit.

Die Erklärungen und Schlüsse Trivellis sind deshalb nicht haltbar.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschr. **VI.** Heft 6, 7 u. 8, 1908. Der Artikel Trivellis in den „Verslagen der Koningl. Ak. v. Wetenschappen afd. Wis en Natuurkunde 1908, pag. 773—800" wurde von mir ausführlich widerlegt in „De Camera", 1909, Heft 8.

2) Diese Zeitschr. 1908, 279.

3) Auch die interessanten Mitteilungen von K. Schaum (Zeitschr. f. Elektrochemie, 1908, Nr. 33) können hieran nichts ändern. Es liegt hier der Beweis vor, daß die Vorgänge in der photographischen Platte bei der Belichtung zu kompliziert sind, als daß eine einfache mathematische Betrachtung sie erklären kann.

4) Diese Zeitschr. 1908, 282.

Antwort an Herrn Privatdozent W. H. Idzerda.

Von

A. P. H. Trivelli.

Herrn Idzerdas Kritik auf die von mir ausgearbeitete Subhaloidtheorie des latenten Bildes, welche in der Phot. Korresp. S. 111 und 169 erschien, war mir gewissermaßen nicht unwillkommen, weil mir jetzt die Gelegenheit geboten wurde, zu antworten, was ich auf den niederländischen Artikel (Camera 1909, Heft 8) wegen der vielen an meine Adresse gerichteten persönlichen Angriffe, nicht gut tun konnte. Die Diskussion ist mir jedoch nicht so angenehm als die mit Lüppo-Cramer, weil Herrn Idzerdas Bemerkungen auf meine Arbeit tatsächlich einen fortwährenden Angriff darstellen, und er meinen Untersuchungen nur die mir gut bekannten Untersuchungen Lüppo-Cramers gegenüberzustellen weiß.

In meiner Abhandlung habe ich im 14. Kapitel (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1908; 278) aus dem Auftreten der Solarisation bei primär

fixierten Platten und aus dem Aufheben der Solarisation durch Oxydation die Folgerung gezogen, daß die Substanz des latenten Bildes (α-Subhaloid) durch weitere Belichtung unter Halogenverlust in ein neues Subhaloid, welches nicht entwicklungsfähig ist, übergeht. Einige Eigenschaften des α-Subhaloids leitete ich aus dem Herschel-Effekt ab.[1]) Ich weise auf Schaums „Anwendung der Photochemie auf die Photographie" (Zeitschr. f. Elektrochemie 1908; 483) hin, der, gut mit meiner Arbeit bekannt, genau dasselbe mitteilte. Gegenüber Herrn Idzerdas Behauptung, daß ich meine „Hypothese" auf die Abnormalitäten zweier Films gründete, kann ich mitteilen, daß, wenn alles, was ich über die 2 Films schrieb, gestrichen würde, meine „Hypothese" durchaus nicht verändert würde.

Ferner habe ich versucht eine große Anzahl bekannter Erscheinungen, gestützt auf die erzielten Resultate der Luggin-Lutherschen Gleichgewichtszustände und der Ostwald-Schaumschen Entwicklungstheorie, zu erklären. Und weil jede Erklärung eine Stütze für die angewandte Theorie ist, bedeutet das von Herrn Idzerda Gesagte also: „Der Verfasser stützt seine Hypothese auf nicht wissenschaftlich kontrollierte Versuche, also auf eine Vermutung", d. h. also, daß alle die von mir zitierten Versuche Eders, Luthers, Schaums, Englischs, Lüppo-Cramers, Königs, Vogels, Liesegangs, Abneys, Scheffers, Herschels, Woods, Warnerkes, Claydens u. a. nicht wissenschaftlich kontrollierte Versuche, also nur eine Vermutung sind, was ich nicht gern unterschreiben möchte.

Über die 2 Films selbst kann ich kurz mitteilen, daß ich dabei die Abnahme der Entwicklungsfähigkeit durch das Licht studierte, wofür ich zuverlässige und genügende Angaben besaß, und da die Ursache der Entwicklungsfähigkeit für meine Untersuchung mir augenblicklich von wenigem Interesse erschien, bin ich nicht näher auf diesen Punkt eingegangen und habe ich ebensowenig Hypothesen darauf gebaut oder Folgerungen daraus gezogen, wie es Herr Idzerda gefällt niederzuschreiben. Bei der Bestimmung der

[1]) Wenn Lüppo-Cramer bei seinen Untersuchungen den Herschel-Effekt nicht bekommen hat, kann das kein Beweis für das Nichtbestehen des Herschel-Effekts abgeben, sondern kann seine Untersuchungsmethode daran Schuld sein, da doch verschiedene ernsthafte Untersuchungen die Realität des Herschel-Effekts konstatiert haben. Ich komme in einer besonderen Abhandlung darauf zurück.

Farbenempfindlichkeit habe ich mich selbstverständlich nicht durch Glimmlichter oder stark und weniger stark belichtete Teile hinters Licht führen lassen.

Über die Frage „normal-polarisiert" gibt Herr Idzerda eine andere Vorstellung als ich es getan habe. Um zu beweisen, daß die Resultate eines Positivs durch ein Positiv oder durch ein Negativ erhalten, genau dieselben sind, entnimmt er auf Seite 114 (Phot. Korresp.) meiner Abhandlung eine Figur. Nun ist es merkwürdig, daß, wo ich drei verschiedene Bildformen der polarisierten Kopie auf Seite 204 und 205 (Zeitschr. f. wiss. Phot.) wiedergab, Herr Idzerda gerade den Fall wählt, der mir, wie ich schrieb, in der Photographie nicht bekannt ist. Man braucht nur die Farmersche Lösung zu benutzen, um sofort den Unterschied zwischen der normalen und der polarisierten Kopie zu sehen.

Hinsichtlich des Clayden-Effekts ist jedermann nach Woods Untersuchung wohl darüber einig, daß diese Erscheinung nicht in der photographischen Platte auftritt. Wenn Herr Idzerda nun schreibt, daß „Trivelli den Clayden-Effekt nicht richtig verstanden hat", scheint es mir befremdlich, ein paar Zeilen früher zu lesen: „Die Films können keinen Clayden-Effekt zeigen. Elektrische Entladungen sind nicht abgebildet." Noch will ich weiter bemerken, daß ich, wie hoch ich Lüppo-Cramers Untersuchungen über den Clayden-Effekt auch schätze, ich doch in mehreren Punkten anderer Ansicht bin.

Herr Idzerda bespricht noch eine Anzahl Punkte, welche wenig oder nichts mit meiner Arbeit zu schaffen haben. So z. B. die „historische Bedeutung" des Herschel-Effekts, die von A. Guébhard angegebene Bildumkehrung der Autochromplatte usw. Herrn Idzerdas Beweis für die Unmöglichkeit des Bestehens des α-Subhaloids, sowie den Rest seiner Angriffe, betrachte ich nicht als ernsthaft genug, darauf weiter einzugehen. Das einzige, worin ich Herrn Idzerda vollkommen Recht geben muß, ist, daß ich die Subhaloide statt mit griechischen Buchstaben ebensogut mit arabischen Ziffern hätte benennen können.

Ich rate darum Herrn Idzerda, noch einmal von neuem meine Abhandlung, welche er kritisiert, zu studieren und ebenso einige neuere Abhandlungen von meiner Hand, welche mit diesem Gegenstand in enger Verbindung stehen und im Erscheinen begriffen sind.

Herr Idzerda spielt jedes Mal die Lüppo-Cramerschen Unter-

suchungen und Ansichten gegen mich aus, aber ich glaube, daß Lüppo-Cramer mit mir einig sein wird, daß wir bei unseren Meinungsdifferenzen Herrn Idzerda sehr gut entbehren können.

Antwort an Herrn Dr. Lüppo-Cramer.

Von

A. P. H. Trivelli.

Auf Seite 81 dieses Jahrganges der Phot. Korrespondenz publiziert Lüppo-Cramer einige Bemerkungen zu meiner Abhandlung über die Silbersubhaloide, welche in dieser Zeitschr. Bd. VI, S. 358 (1908) erschienen ist. Ich muß zunächst betonen, daß die Existenzmöglichkeit einer Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber mit Silberhaloid von mir nicht verneint worden ist, sondern daß ich der von Lüppo-Cramer öfters ausgesprochenen Verneinung der Existenz der Silbersubhaloide nicht beistimmen kann, welche er auf eine sehr große Anzahl von Experimenten gründet, wovon kein einziges die Frage gründlich entscheidet.

Bemerkung zu 1. Lüppo-Cramers Mitteilung, daß die Adsorptionsverbindung nur zustande kommt, wenn das Silber sich in Kolloidalform befindet, liefert durchaus nicht den Beweis, daß keine Reduktion stattgefunden hat. Das Silber ist doch in kolloider Form viel feiner verteilt als in jeder anderen uns bekannten Form, ist also eine größere Reaktionsfähigkeit zu erwarten. Ich gebe Lüppo-Cramer zu, daß die von mir auf Seite 361 zitierten Experimente von Carey Lea und Günther über eine Bildung von Silbersubhaloid durch Reduktion mit fein verteiltem metallischem Silber, kein entscheidendes Argument (für eine besondere Umwandlung des gewöhnlichen Silbers ohne chemische Reaktionen in kolloides Silber) gegen seine Adsorptionstheorie ist, weil er (Phot. Probl. 1907; 196 u. f.) bewiesen hat, daß mit dem Ausdruck „fein verteiltes metallisches Silber“ nur „kolloides Silber“ gemeint sein kann. Aber dieses Argument bleibt bei der Bildung des Photohaloids durch die direkte Verbindung von Chlor oder Brom mit gewöhnlichem metallischem Silber bestehen.

In seinem Vorwort sagt Lüppo-Cramer, die Hypothese, daß sich bei der Belichtung der Silberhaloide etwas anderes als Silber

bilde, stütze sich ganz allein darauf, daß das latente Lichtbild gegen Oxydationsmittel beständig ist. Dabei vergißt er, daß die Existenz der Subhaloide auch noch auf andere Tatsachen basiert ist, z. B. 1. die bekannten Potentialmessungen R. Luthers (Zeitschr. f. phys. Chemie 1899; 30; 628) und E. Baurs (Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1904; 612); 2. auf das bekannte thermodynamische Argument R. Luthers (siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 1908; 484); 3. auf das Verhalten des Subhaloids dem Sonnenspektrum gegenüber, wobei Lüppo-Cramers Erklärung der optischen Sensibilisation durch das kolloide Silber, wie ich auf Seite 359 (Zeitschr. f. wiss. Phot. 1908) zeigte, nicht mit den photochemischen Tatsachen in Übereinstimmung zu bringen ist, usw. Es liegt also meines Erachtens kein einziger Grund vor, von einem „hypothetischen" Subhaloid zu reden, weil es bis jetzt keinem gelungen sein soll, diese Substanz rein in Händen zu haben.

Bemerkung zu 2. Lüppo-Cramer sagt: „Man erhält bei der Solarisation des Bromsilbers keine Verminderung von Keimmaterial, sondern es tritt eine fortgesetzte Bromabspaltung in gleichem Sinne also eine fortgesetzte Vermehrung von Keimen ein." Dieser Aussage wird jedoch widersprochen durch die Solarisation von primär fixierten und sekundär entwickelten Platten, wobei dem photochemisch abgespalteten Brom doch schwerlich diese oder jene Ursache zugeschrieben werden kann. Eben die Abnahme des Keimmaterials bei fortgesetzter photochemischer Zersetzung und die Aufhebung der Solarisation durch Oxydation scheint mir am einfachsten erklärbar zu sein durch das α- und β-Subhaloid, welche Theorie, weiter entwickelt, doch mehr als alle anderen sich imstande erwies, in einfacher Weise alle Erscheinungen, wie Herschel-Effekt, Solarisation usw. zu einem System zurückzubringen. Lüppo-Cramers Oxydationstheorie des Herschel-Effekts ist meiner Ansicht nach nicht mit der Tatsache in Übereinstimmung zu bringen, daß der Effekt bei weit vorgerückten Belichtungen mit der Solarisation zusammenfällt.

Zu 3 bemerke ich nur, daß dieses nicht gegen die Farbenmannigfaltigkeit der Subhaloiden zeugt, und daß ich keinen Augenblick daran gedacht habe, die verschieden gefärbten Silberhydrosole mit α, β, γ usw. zu unterscheiden.

Bemerkung zu 4. Über die Ammoniumpersulfat-Abschwächungsvorgänge kann man schwerlich weiter diskutieren, weil Lüppo-Cramer die Existenz des Subhaloids verneint und meine Erklärung

gerade auf der chemischen Reaktion des Subhaloids beruht. Zweifelsohne hat Lüppo-Cramer mit seinen eingehenden kolloidchemischen Studien der photographischen Platte ganz neue Perspektive eröffnet und hiermit der Theorie und der Praxis einen nicht mehr zu leugnenden Dienst geleistet; er gestatte mir aber, daß ich in verschiedenen Punkten einer anderen Meinung bin.

Über den Herschel-Effekt.

Von

Karl Schaum.

(Nach Versuchen des Herrn M. Volmer.)

Wird eine Platte durch Röntgenstrahlen, Funkenlicht oder kurzwelliges gewöhnliches Licht entwicklungsfähig gemacht, so heben langwellige, besonders ultrarote Strahlen die Wirkung der Vorbelichtung wieder auf (J. Herschel, Villard). Das umkehrungsfähige Gebiet wird nach unseren Versuchen durch Bestrahlung mit gewöhnlichem Licht usw., nicht aber durch Chromsäure, wieder entwicklungsfähig gemacht.

Wird eine bis zur Solarisation vorbelichtete Platte teilweise langwelligen Strahlen ausgesetzt, so erhält dieser Teil wieder erhebliche Entwicklungsfähigkeit; exponiert man nun nochmals einen Teil der einfach, sowie der doppelt belichteten Partie gewöhnlichem Licht, so zeigt die dreifach bestrahlte Stelle größere Entwicklungsfähigkeit als die zweimal dem Tageslicht exponierte.

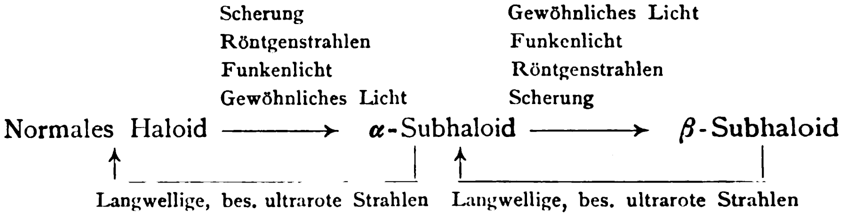
Die Verhältnisse liegen bei der umkehrenden Wirkung der ultraroten Strahlen also wesentlich anders, als z. B. bei der Aufhebung der Funkenlichtwirkung durch Tageslicht.

Die geschilderten, zunächst sehr verwickelten Erscheinungen werden vielleicht übersichtlicher, wenn man den photochemischen Prozeß an Halogensilber mit A. P. H. Trivelli[1]) als Folgereaktion

$$\text{Normales Haloid} \longrightarrow \underset{\text{entwicklungsfähig}}{\alpha\text{-Subhaloid}} \dashrightarrow \underset{\text{nicht entwicklungsfähig}}{\beta\text{-Subhaloid}}$$

ansieht. Nimmt man an (was noch näher untersucht wird), daß die Geschwindigkeitskonstante für die erste Reaktionsstufe von der Scherung bis zum Tageslicht ab-, für die zweite Stufe dagegen zunimmt (wofür die geringe Neigung zur Solarisation bei der Ein-

wirkung von Scherung, Röntgenstrahlen und Funkenlicht spricht), sowie daß langwellige, bzw. ultrarote Strahlen oxydierend wirken (Claudet, Abney u. a.), so ergibt sich folgendes die besprochenen Phänomene erklärendes Schema:



Wir sind uns sehr wohl bewußt, daß mancherlei Fragen vorläufig noch nicht zu beantworten sind, doch scheinen uns diese Vorstellungen als Arbeitshypothese brauchbar. Von photoelektrischen Versuchen an Halogensilberelektroden erwarten wir weitere Aufschlüsse.

Die Aufhebung der Wirkung kurzwelligen Lichtes auf Halogensilber durch langwellige Strahlen, der sogen. Herschel-Effekt, ist in letzterer Zeit Gegenstand lebhafter Erörterungen gewesen. Herr Lüppo-Cramer[2]) hat schon vor 7 Jahren behauptet, „daß bei den modernen Bromsilbergelatineplatten das, was man berechtigterweise als Herschel-Effekt bezeichnet, überhaupt nicht auftritt“ und findet neuerdings diese Ansicht durch Versuche, welche mit einer Farbenskala, „die ein recht gutes, künstliches Spektrum darstellt“, ausgeführt wurden, bestätigt. Herr W. H. Idzerda[3]) kommt, auf Herrn Lüppo-Cramers Experimente gestützt, zu dem Schluß, „es bleibe von dem ganzen Phänomen nicht viel mehr übrig, als die Erinnerung“. Da Herr Trivelli[4]) diesen Auffassungen gegenüber bemerkt hat, „daß doch verschiedene ernsthafte Untersuchungen die Realität des Herschel-Effektes konstatiert haben“, fordert Herr Lüppo-Cramer,[5]) dem es nicht gelungen ist, derartige Untersuchungen an Trockenplatten ausfindig zu machen, Herrn Trivelli auf, „diesbezügliche Angaben und eigene reproduzierbare Experimente, möglichst ohne unstatthafte Generalisierungen und willkürliche Nomenklaturänderungen“ mitzuteilen. Auf dem Dresdener Kongreß habe ich bereits alle derartigen Wünsche befriedigt, indem ich die Anwesenden von der Realität des Herschel-Effektes überzeugte, die Versuchsbedingungen kurz charakterisierte und auf die schon

vor längerer Zeit mit Erfolg versuchte Verwendung des Herschel-Effektes in der Spektroskopie hinwies. Ich will hier nur ganz kurz wiederholen, daß die unerläßliche Bedingung für das Gelingen des Herschel-Versuches sorgfältige Ausschließung fremden Lichtes ist (gut geschwärzte Wände des Spektrographen bzw. einwandfreie Lichtfilter!) und daß z. B. G. Millochau[6]) unter Zuhilfenahme des Herschel-Effektes ultrarote Spektren untersucht hat. Da ich nicht annehmen kann, daß klimatische Differenzen zwischen Frankfurt a. M. einerseits und Paris bzw. Leipzig andererseits maßgebend für das Verhalten der photographischen Schicht sind, dürfte m. E. die Frage nach der Existenz des Herschel-Effektes eindeutig beantwortet sein.

Anmerkungen.

1) Siehe diese Zeitschr. **VI.** 197. 237. 1908. Ferner Karl Schaum, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1908. S. 483. Vgl. auch nachstehende Notiz.

2) Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gebiet der Photographie. Halle 1902 (W. Knapp), S. 52. Phot. Korr. 1909, 192.

3) Phot. Korr. 1909. 200.

4) Phot. Korr. 1909. 228.

5) Phot. Korr. 1909. 344.

6) C. R. **142.** 1407. **143.** 118. 1906. Zitiert in Eders Jahrbuch für Photographie 1907, S. 394, ferner in Chem. Centralbl. 1906, **II.** 397. 584 und in Wied. Beibl. 1906, 1136. K. Schaum, Photochemie und Photographie **I.** 1908, S. 221 usw.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1909.

Über den Mechanismus der photochemischen Reaktion an Halogensilberschichten.

Von

Karl Schaum.

Gelegentlich der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Wien (29. V. 1908) habe ich auf Einladung des Vorstandes einen zusammenfassenden Vortrag über die „Anwendung der Photochemie auf die Photographie“ gehalten, der von verschiedenen Seiten so scharf kritisiert worden ist, daß ich auf die betreffenden Fragen hier nochmals eingehen muß.

Herr W. H. Idzerda hat in der Phot. Korr. 1909, S. 200 behauptet, ich hätte mich in der Trivellischen „α-, β- und γ-Subhaloidphantasie ... wie in einem Labyrinth hoffnungslos verwirrt" und ferner durch unverständliches Ernstnehmen von „dergleichen Phantasien" sowie durch gefährliches Verallgemeinern auch noch zur Verwirrung anderer beigetragen. Herr Lüppo-Cramer sagt im Phot. Wochenbl. 1909, S. 354 zu meinem Versuch, die „phantasievollen Betrachtungen Trivellis" durch reaktionskinetische Erwägungen zu stützen: „Es ist meine subjektive Überzeugung, daß unsere komplizierten photographischen Probleme für die bloße Erledigung am Schreibtisch noch nicht reif sind, daß alles Rüstzeug mathematischen Tiefsinns das Experiment noch nicht wirkungsvol ersetzen, auf ganz falschen Voraussetzungen berührende Hypothesen aber niemals „kräftig stützen" kann".

Es ist den genannten Herren augenscheinlich entgangen, daß meine reaktionskinetischen Ausführungen einzig und allein auf den Schwärzungsgesetzen basieren, also gänzlich unabhängig von den Trivellischen Ansichten auf Grund folgender Überlegungen entwickelt worden sind.

Bekanntlich ist an einer bestimmten Negativstelle die Schwärzung $S = \log \frac{I_0}{I}$ proportional der dort vorhandenen Silbermenge, so daß wir sie also auch proportional der dort bei der Belichtung gebildeten Quantität entwicklungsfahiger latenter Bildsubstanz setzen können. Stellen wir für konstante Belichtungsstärke i und variable Expositionszeit t die Funktion $S = f(t)$ graphisch dar, so gibt — entsprechend dem eben Gesagten — die entstandene Kurve auch die Abhängigkeit der Menge x der latenten Bildsubstanz von der Zeit t der Lichteinwirkung, d. h. die Funktion $x = f(t)$ wieder. Die Kurve ist durch ein kurzes auf der Abszisse verlaufendes Anfangsstück, einen Wendepunkt und ein bei hohem t-Wert liegendes Maximum charakterisiert. Die chemische Dynamik lehrt, daß wir eine derartig gestaltete Kurve bei einem homogenen System [1] für die Abhängigkeit der Konzentration M des Stoffes C von der Reaktionsdauer t bei einer nach dem Schema

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$$

[1]) Das einzelne Halogensilberkorn wird als homogenes System angesehen; siehe dazu „Zeitschrift für Elektrochemie" 1908, S. 485.

verlaufenden Folgereaktion erhalten würden. Sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Stufenreaktionen

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1\ (a - x_1);\ \frac{dx_2}{dt} = k_2\ (x_1 - x_2);\ \frac{dx_3}{dt} = k_3\ (x_2 - x_3)$$

wobei die Anfangskonzentrationen für $A = a$, für B, C und $D = o$ angenommen sind, so folgt

$$M_C = ak_1\ k_2 \left(\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)\ (k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)\ (k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_2)\ (k_3 - k_1)} \right)$$

Die bei der photographischen Platte experimentell festzustellende Beziehung zwischen S und t (i = konstant), also auch die Form der gewöhnlichen Schwärzungskurven $S = \varphi$ (log t) würde sich also ergeben, wenn das Halogensilber während der Belichtung eine derartige Folgereaktion erlitte und der Stoff C die entwicklungsfähige Substanz darstellte.

Es sind also bei diesen Ableitungen keinerlei Voraussetzungen über den Chemismus der einzelnen Reaktionsstufen gemacht worden. Die von Herrn Lüppo-Cramer erhobenen Einwände beziehen sich auf die Natur der Stoffe C und D, können also die bisherigen Ausführungen nicht im geringsten widerlegen. Ich denke natürlich nicht daran zu behaupten, daß der photographische Prozeß nur nach jenem Schema verlaufen könne; aber ich sehe zurzeit keinen anderen einfacheren Weg, die höchst charakteristische Form der Schwärzungskurven zu interpretieren. Daß der Vorgang wegen der Umkehrbarkeit der Reaktionsstufen (die nicht durch völlige Fortführung des Halogens eliminiert wird, wie der Herschel-Effekt, s. S. 389 f. zeigt) und aus anderen Gründen (s. Zeitschr. f. Elektroch. 1908, 485) tatsächlich ein komplizierterer ist, muß zunächst wegen der Schwierigkeit einer ganz exakten Behandlung der Frage außer Betracht bleiben. Wir haben es also zunächst nur mit einer Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse zu tun, wenn wir von den vorstehenden Erwägungen Gebrauch machen.

Ich bekenne mich durchaus zu dem Wahlspruch der Florentiner Akademie: „Versuche und abermals Versuche"; aber es scheint mir selbst auf einem so verwickelten und vielverzweigten Gebiet, wie es die photographische Photochemie darstellt, notwendig, nach der Gewinnung allgemeiner Gesichtspunkte und heuristisch brauchbarer Arbeitshypothesen zu streben. Ich glaube nicht, daß derartige Versuche die von Herrn Lüppo-Cramer gefürchtete Gefahr

in sich schließen, die Probleme „mit einigen allgemeinen Wendungen aus dem äußersten Ultragrau der Schreibtischtheorien der Beachtung zu entziehen", wenn die Prüfung der Arbeitshypothese sachgemäß betrieben wird. Zum Überfluß möchte ich zu dieser Frage noch bemerken, daß der von mir eingeschlagene Weg, das Auftreten von schwer oder nicht faßbaren Zwischenprodukten festzustellen, längst Allgemeingut der Physikochemie ist und ein gedeihlicher Fortschritt, z. B. auf dem Gebiete der Radioaktivität, ohne derartige Verfahren ausgeschlossen wären.

Herr Trivelli hatte auf folgendem Wege die Existenz verschiedener subhaloidartiger Zwischenprodukte wahrscheinlich gemacht: Gewisse Umkehrungserscheinungen, wie z. B. der Clayden-Effekt lassen sich am einwandfreiesten durch die Annahme erklären, daß der entwicklungsfähige C-Körper eine größere Lichtempfindlichkeit besitzt als das normale Haloid, bzw. das im Induktionsstadium gebildete Produkt. Diese Annahme hat Herr Idzerda heftig bekämpft. Sein Argument, ein lichtempfindlicheres Zwischenprodukt könne während der Exposition gar nicht bestehen bleiben, da es „sofort in statu nascendi durch das Licht zerstört" werde, gehört zu den zahlreichen Irrtümern, in die man verfällt, wenn man chemische Probleme anstatt mit dem Rüstzeug der chemischen Dynamik lediglich mit dem sogenannten gesunden Menschenverstand lösen will. Der Stoff C hat größere Lichtempfindlichkeit als der Körper B, wenn entweder $k_3 > k_2$ ist, oder wenn der Schwellenwert des Stoffes C niedriger liegt als der von B. Daß die Konzentration von C stets einen endlichen Wert hat, mag $k_3 > k_2$ oder $k_3 < k_2$ sein, geht aus der Diskussion der angeführten Gleichung hervor. Der Schwellenwert von C kann selbstverständlich niedriger liegen als der von B (der Mechanismus der Reaktion hat damit gar nichts zu tun); und gerade hierauf kommt es bei der Trivellischen Interpretation an. Die weiteren Gründe, die Herr Idzerda gegen die Trivellische Auffassung zu Felde führt und die ihn (S. 171) zu dem Schluß verleiten: „Wenn wir die Trivelli-Schaumsche Auffassung annehmen, ist das Photographieren von jetzt an zur Unmöglichkeit geworden", beruhen auf der Verkennung der Tatsachen, daß die Form der Schwärzungskurve von Wellenlänge zu Wellenlänge variiert, daß die Neigung des annähernd geradlinigen Stückes unabhängig vom Schwellenwert, daß bei einer event. zu erzielenden α-Subhaloidschicht durch Zerstörung dieser Substanz an den belichteten Stellen ein Positiv entstehen soll usw. usw.

Was die Natur der Substanzen *C* und *D* betrifft, so erscheint mir deren subhaloidartiger Charakter trotz aller Einwände von Herrn Lüppo-Cramer doch am wahrscheinlichsten. Herr Lüppo-Cramer legt sehr großen Wert auf die Beeinflussung des photographisch-photochemischen Prozesses durch fremde Substanzen, z. B. durch Kaliumnitrit; ganz abgesehen davon, daß die Verwendung dieses Körpers im vorliegenden Falle wegen seines hohen Oxydationspotentials bedenklich erscheint, ist zu beachten, daß 1. die Empfindlichkeit des Bromsilbers in hohem Maße von Spuren in ihm gelöster Stoffe abhängt, und 2. die Konstanten k_2 und k_3 außerordentlich stark durch Zusätze beeinflußt werden können. Meines Erachtens besitzen die chemischen Reaktionen der belichteten Schicht weit höhere Beweiskraft, und da man das normale latente und das solarisierte Bild durch Oxydationsmittel rückwärts umwandeln kann, scheint mir die Auffassung, daß sie durch sukzessive Halogenabspaltung entstehen, am nächstliegenden. Es wäre dann allerdings noch die Frage, ob man die Stoffe *C* und *D* als Subhaloide oder als Adsorptionsverbindungen bzw. feste Lösungen von Silber in Halogensilber auffassen solle. Ehe die Widersprüche in den Befunden der Herren H. Weisz, Eder und Lüppo-Cramer geklärt sind, erscheint die Diskussion dieser Frage ziemlich aussichtslos; doch möchte ich bemerken, daß sich die Untersuchungen O. Wieners über die Farbenanpassung der Photohaloide weit einfacher interpretieren lassen, wenn man Subhaloide mit verschiedenen Körperfarben annimmt, als wenn man die an kolloiden Systemen auftretenden Farbphänomene interferenzieller Natur zugrunde legen muß. Vielleicht bringt uns das Studium physikalischer Größen, z. B. der Dielektrizitätskonstanten, Aufklärung.

Vorläufig scheint es mir also — will man sich nicht mit einer bloßen Phänomenologie begnügen, die bei der ungeheuren Fülle des vorliegenden Materiales bereits erhebliche Unübersichtlichkeit gezeitigt hat — am zweckmäßigsten, sich solcher Grundvorstellungen zu bedienen, die imstande sind, eine größere Anzahl von Tatsachen einheitlich zu interpretieren. In diesem Sinne scheinen mir die Trivellischen Anschauungen in Vereinigung mit meinen reaktionskinetischen Überlegungen, unbeachtet mancher Schwächen, die dieser Arbeitshypothese anhaften, ganz brauchbar, zumal sie sich uns in schwierigen Gebieten, z. B. bei dem Herschel- und dem Clayden-Effekt, besonders in der Region der Solarisation, von ziemlichem heuristischem Wert erwiesen haben. Wenn unsere Kritiker jedoch

etwas Besseres an die Stelle dieser Vorstellungen zu setzen vermögen, werden wir die ersten sein, dies freudig anzuerkennen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, September 1909.

Über die Begriffe „Absorption" und „Extinktion".

Von

Karl Schaum.

Von R. Luther[1]) und besonders von H. Kayser[2]) ist auf die erhebliche Verwirrung hingewiesen worden, die in der Nomenklatur auf dem Gebiet der Absorption herrscht, und es sind von den genannten Autoren zweckmäßige Vorschläge für eine einheitliche Bezeichnungsweise gemacht worden. Ich möchte hier noch auf den Übelstand hinweisen, den die gleichsinnige Verwendung der Begriffe „Absorption" und „Extinktion" mit sich bringt.

Trifft die monochromatische strahlende Energiemenge 1 auf die Grenzschicht zweier Medien, und bezeichnen wir den vom zweiten Medium reflektierten, den absorbierten und den durchgelassenen Anteil mit R, A bzw. D, so ist

$$1 = R + A + D, \tag{1}$$

worin R das Reflexionsvermögen, A des Absorptionsvermögen und D das Durchlassungsvermögen des zweiten Mediums für die betreffende Wellenlänge bedeuten. Das Absorptionsvermögen steht nach dem Kirchhoffschen Gesetz zu dem Emissionsvermögen E der Substanz in der Beziehung

$$A = \frac{E}{S}, \tag{2}$$

worin S das Emissionsvermögen das absolut schwarzen Körpers für die gleiche Wellenlänge bei der nämlichen Temperatur bedeutet. [H. Rubens[3]) bezeichnet den Quotienten $\frac{E}{S}$ als „Emissionsvermögen" des nicht schwarzen Körpers.] Einem hohen Absorptionsvermögen entspricht also ein starkes Emissionsvermögen. Nun sagt z. B. P. Drude[4]): „Durch besonders starke Lichtabsorption zeichnen sich die Metalle aus"; bei A. Schuster[5]) heißt es: „Man sieht hieraus, daß großes Absorptionsvermögen große Intensität des reflektierten

Lichtes bedeutet“; H. Kayser nennt gelegentlich der Ausführungen über die quantitative Bestimmung der Absorption den Quotienten

$$\frac{A}{1-R} = \frac{1-R-D}{1-R} \tag{3}$$

„Absorptionsvermögen“. Aus diesen Äußerungen bzw. Definitionen müßte man folgern, daß metallischer Reflexion hohes Emissionsvermögen entspräche, was bekanntlich nicht der Fall ist und nach Gleichung (1) nicht der Fall sein kann, da bei metallischer Reflexion D fast Null und R nahezu 1, also $A = 1 - R$ äußerst gering ist. Dementsprechend sagt O. Lummer[6]): „Je stärker das Reflexionsvermögen, um so geringer das Absorptionsvermögen und umgekehrt“ — also gerade das Gegenteil von dem, was Schuster angibt. Natürlich handelt es sich nur um scheinbare Widersprüche, die darauf beruhen, daß der Begriff Absorption bzw. Absorptionsvermögen in zweierlei verschiedenem Sinn verwendet wird: bei dem Kirchhoffschen Gesetz und seinen Konsequenzen (vgl. das Lummersche Zitat) ist der Quotient A, d. h. das Verhältnis der von dem System absorbierten (verschluckten) Energiemenge zu der totalen auf dasselbe auffallenden maßgebend; bei den Angaben bzw. Definitionen von Drude, Schuster und Kayser handelt es sich dagegen um den Quotienten $\frac{A}{1-R}$, d. h. um das Verhältnis der absorbierten zu der eindringenden Energie; wegen des gewissermaßen gegensätzlichen Verhältnisses, in dem die Größen A und $\frac{A}{1-R}$ zueinander stehen, ist es verwirrend, bei beiden Begriffen die Benennung „Absorption“ zu verwenden, und es scheint mir am zweckmäßigsten, aus historischen und sprachlichen Gründen A als „Absorptionsvermögen“ und $\frac{A}{1-R}$ als „Extinktionsvermögen“ zu bezeichnen. Man hätte demnach z. B. bei gefärbten Gläsern von starker Absorption, bei Metallen von hoher Extinktion zu sprechen und müßte in den bekannten Amplituden- bzw. Intensitätsgleichungen

$$E = E_0 \, e^{-2\pi\varkappa}$$
$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}_0 \, e^{-kd}$$

den Größen $\varkappa$ bzw. k die Benennungen Extinktionsindex bzw. Extinktionskoeffizient geben, die auch von F. Kohlrausch[7]) den sonst meist üblichen Bezeichnungen Absorptionsindex bzw. -koeffizient vorgezogen werden.

Anmerkungen.

1) Z. phys. Chem. **33**. 252. 1900.
2) In A. Winkelmanns Handbuch, Bd. VI, 737. 1906.
3) D. A. **18**. 725. 1905.
4) Lehrbuch der Optik, II. Aufl., 1906. S. 339.
5) Einführung in die theoretische Optik (Deutsche Ausgabe von H. Konen). 1907. S. 309.
6) In Müller-Pouillets Lehrbuch, Bd. II, 1909. S. 578.
7) Lehrbuch der praktischen Physik, X. Aufl. 1905. S. 323, 338.

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Miethe. Unter der Sonne Oberägyptens. 263 S. mit 45 Dreifarbenbildern und 163 Netzätzungen nach photographischen Naturaufnahmen des Verfassers. D. Reimer, Berlin. M. 16.—.

Der Verf. hat im vergangenen Winter an einer Expedition nach Assuan teilgenommen, welche vornehmlich die Aufgabe hatte, unter den in Oberägypten besonders günstigen atmosphärischen Bedingungen die Dämmerungserscheinungen zu erforschen. In dem vorliegenden Werk gibt er einen für weite Kreise bestimmten geistvollen Bericht über seine Erlebnisse und Eindrücke im Pharaonenland, der durch hervorragend schöne photographische Aufnahmen illustriert ist. In besonders hohem Grade werden naturgemäß die Reproduktionen nach dem Dreifarbenverfahren interessieren, dessen Technik zu hoher Vollendung gebracht zu haben ein ganz besonderes Verdienst des Verfassers ist. Die Schönheit des Himmels auf vielen der Landschaften wird jeden Physiker auf die farbenphotographische Reproduktion der Dämmerungsphänomene höchst gespannt machen, von denen farbige Darstellungen m. W. bisher nur in Form von Wiedergaben der Kießlingschen Aquarelle vorliegen.

Karl Schaum.

Kongreß.

Vom 11.—15. Juli fand in Dresden unter dem Vorsitz von Prof. Dr. R. Luther (Dresden) ein Internationaler Kongreß für angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik statt. Es sind nahezu 40 Vorträge über wichtige Themata aus den verschiedensten Zweigen der Photographie gehalten werden; ein ausführlicher Kongreßbericht, der die Vorträge zum Abdruck bringt, wird vom Arbeitsausschuß vorbereitet.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VII. Band. 1909. Heft 12.

Über die Edersche Flüssigkeit. I.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

Mit 3 Figuren.

I. Einleitung.

Wenn man eine Mischung der wässerigen Lösungen von Merkurichlorid und Ammoniumoxalat belichtet, wird bekanntlich Merkurochlorid ausgeschieden und Kohlendioxyd freigemacht. Die Mischung wird gewöhnlich die „Edersche Flüssigkeit" genannt und ist zu verschiedenen Zeiten ziemlich viel als Aktinometerflüssigkeit verwendet worden.

Der erste, welcher die lichtempfindliche Mischung von Merkurichlorid und Ammoniumoxalat einigermaßen gründlich untersuchte, war Eder.[1]) Seine Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion den für photochemische Prozesse üblichen kleinen Temperaturkoeffizient besitzt, und daß die Geschwindigkeit im übrigen sehr stark mit den Konzentrationen der Bestandteile variiert. Beim Belichten kommt zuerst eine Induktionsperiode, die nach Eders Auffassung darauf beruht, daß die Flüssigkeit zuerst mit Kalomel gesättigt werden muß, ehe eine Ausscheidung desselben stattfinden kann. Außerdem hat Eder das Empfindlichkeitsbereich annähernd bestimmt und eine starke optische Extinktion gefunden, was in einer späteren Abhandlung näher besprochen werden wird.

Durch eine eingehende Untersuchung kam später Roloff[2]) zur Auffassung, daß der Prozeß weder zwischen den nichtdissoziierten Bestandteilen, noch zwischen den in der Lösung nachweisbar vorhandenen Komplexen, sondern zwischen den freien Merkuri- und Oxalationen vor sich geht:

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = 2\,Hg^{\cdot} + 2\,CO_2.$$

Den Nachweis dieser Sachlage suchte Roloff dadurch zu geben, daß er die Bedeutung verschiedener Zusätze — Chlorid-, Nitrat-

und Merkuriionen, sowie Kohlendioxyd — zur ursprünglichen Mischung untersuchte. Der Zusatz von Kohlendioxyd ergab das unerwartete Resultat, daß die Lichtempfindlichkeit der Mischung dadurch sehr stark vermehrt wird, was Roloff als eine Art optische Sensibilisierung auffaßt.

Eine spätere Untersuchung von Jodlbauer und Tappeiner[3]) ergab in bezug auf diesen Punkt, daß die Wirkung des Kohlendioxyds nur darauf beruht, daß der gelöste Sauerstoff entfernt wird; ein Durchleiten von Wasserstoff sowie Evakuieren ergibt genau dasselbe Resultat, und reiner Sauerstoff (bis auf 2 Atmosphären Druck) verlangsamt die Reaktion bedeutend. Der Umsatz der Ederschen Flüssigkeit tritt somit in die Reihe der sauerstoffgehemmten Lichtprozesse ein.[4])

Schon früher hatten Kastle und Beatty[5]) eine Reihe von Katalysatoren gefunden, die in sehr kleinen Konzentrationen stark beschleunigend wirken, sowie einzelne Stoffe, welche den Umsatz verzögern.

Etwas später fand Gros[6]) im Laufe einer Arbeit über die Lichtempfindlichkeit der Fluoreszeïnfarbstoffe, daß geringe Mengen dieser Farbstoffe die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit stark erhöhen. Dieser Befund wurde dann von Jodlbauer und Tappeiner[3]) näher erforscht und auf eine große Anzahl fluoreszierender Farbstoffe erweitert, wogegen kein einziger nichtfluoreszierender Farbstoff diese beschleunigende Wirkung zeigte.

Der Ursprung der hier vorliegenden Arbeit bildete eine Durchsicht der von Kastle und Beatty[5]) gegebenen Zusammenstellung von positiven Katalysatoren, die in mehreren Richtungen etwas sonderbar erscheint. Die Wiederholung einiger der Versuche dieser beiden Forscher ergab dann sofort so eigentümliche Resultate, daß es wünschenswert erschien, die ganze Angelegenheit gründlich durchzuforschen. Gleichzeitig wurde die Edersche Flüssigkeit auch in verschiedenen anderen Richtungen näher untersucht, wodurch die Beobachtungen der im vorhergehenden genannten Forscher teils bestätigt, teils erweitert und teils nicht bestätigt werden konnten.

II. Orientierende Übersicht.

A. Vorläufige Beobachtungen.

Die Katalysatoren, welche Kastle und Beatty gefunden haben, sind die folgenden: Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, Eisenalaun,

Goldchlorid, Platinchlorid, Thalliumchlorid, Chromalaun, Urannitrat. Jodsäure, Kaliumbromat, Ammoniumpersulfat, Chlorwasser. Dagegen wird der Umsatz von Kaliumchromat, Kaliumbichromat und Chromsäure verzögert. Es sind jedoch sehr große Unterschiede zwischen dem Wirkungsgrad dieser verschiedenen Stoffe vorhanden. So katalysieren z. B. Kaliumpermanganat, Ferrisalze, Platinchlorid und Urannitrat weit stärker als z. B. Jodsäure, Kaliumbromat, Chromisalze und Ammoniumpersulfat.

Soweit Kastle und Beatty. Die Beobachtungen in dieser Richtung kann ich beiläufig dahin ergänzen, daß Cerisalze, Kaliumferricyanid und Kaliumjodid (im Unterschuß) den Prozeß (in abnehmender Reihenfolge) beschleunigen, während Kaliumjodid (im Überschuß), Cuprisalze, Kaliumzinnchlorid und viele organische Farbstoffe die Reaktion mehr oder weniger verzögern.

Die von Kastle und Beatty gegebene Zusammenstellung von Katalysatoren ist nun in mehrfacher Weise sehr eigentümlich. Sämtliche genannte Stoffe sind stärkere oder schwächere Oxydationsmittel; trotzdem wirken einige davon beschleunigend, während andere — wie Chromsäure und die beiden Chromate — als Reaktionsverzögerer auftreten. Daß diese letzteren Stoffe nur als Farbstoffe, durch Absorption, hemmend auftreten sollten, erscheint nicht als sehr wahrscheinlich; haben doch sowohl Ferrisalze als auch Gold- und Platinchlorid sowie Urannitrat ganz ähnliche Färbungen.

Vor allen Dingen macht jedoch das Chlorwasser eine höchst sonderbare Figur in dieser Zusammenstellung. Daß dieser Stoff eine Reaktion beschleunigen sollte, die Kalomel ausscheidet, ohne dadurch selbst verändert zu werden, erscheint fast undenkbar. Die wenigen Versuche, welche ich über diesen Punkt angestellt habe, zeigen denn auch deutlich, daß die Sachlage eine ganz andere ist. Beim Zusatz von Chlorwasser zur Ederschen Flüssigkeit erhält man zwar eine Fällung von Kalomel; dieser Fällungsprozeß findet aber ebenso gut im Dunkeln als im Lichte statt. Er findet seinen Schluß, wenn das Chlorwasser verbraucht ist, und die quantitative Untersuchung ergab, daß es ein ganz bestimmtes und kleines Verhältnis zwischen der Menge des Chlorwassers und der ausgefällten Kalomelmenge gibt. Die Reaktion ist somit keine Katalyse, sondern eine Koppelung, die in der Sprache von Luther und Schilow[7]) ausgedrückt werden kann durch:

$$\begin{array}{lll} HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 & & o \\ Cl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 & & + \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 \\ Cl_2 \quad + C_2O_4(NH_4)_2 \end{array}\right\} +$$

d. h. der langsame Prozeß — $HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2$ — wird dadurch beschleunigt, daß der schnell verlaufende Prozeß — $Cl_2 + C_2O_4(NH_4)_2$ — in derselben Lösung verläuft.

Die Sachlage wird durch folgendes Beispiel illustriert. Frisch bereitetes Chlorwasser mit 0,0447 Mol im Liter wurde im Verhältnis 1 : 2 : 4 : 8 : 16 : 32 : 64 verdünnt. Dadurch verdampfte etwas Chlor, so daß die tatsächlichen Konzentrationen den berechneten nicht entsprechen. Die verschiedenen Verdünnungen wurden daher jodometrisch bestimmt. Je 50 ccm dieser Lösungen wurden im Dunkeln mit je 100 ccm der Ederschen Flüssigkeit (1 Volumen einer fünfprozentigen Quecksilberchloridlösung und 2 Volumen einer vierprozentigen Ammoniumoxalatlösung) gemischt und die Mischung in geschlossenen Glasflaschen im Dunkeln hingestellt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Kalomel auf gehärtetem Filter (im Dunkelzimmer) abfiltriert, zweimal gewässert, dann in eine Flasche gespritzt, mit 5 ccm einer zehntelnormal Jodlösung und etwas Kaliumjodid versetzt und der Überschuß von Jod mit zwanzigstelnormal Natriumthiosulfat zurücktitriert.[8]) Diese schnelle und genaue Methode habe ich überall zur Bestimmung des Kalomels benutzt; ohne sie wäre es ganz unmöglich gewesen, die vielen Hunderte von Versuchen durchzuführen, welche zur Aufklärung der auftretenden Fragen notwendig gewesen sind.

Tabelle 1 enthält 1. die nominellen Verdünnungen, 2. die wirklichen Verdünnungen in Kubikzentimeter Natriumthiosulfat ausgedrückt, 3. die gefundenen Kalomelmengen, ebenfalls in Kubikzentimeter $Na_2S_2O_3$ und 4. die Quotienten aus (3) durch (2).

Tabelle 1.

I	II	III	IV
1	94,0	1,12	0,012
$^1/_2$	43,9	6,32	0,144
$^1/_4$	20,5	5,98	0,29
$^1/_8$	9,55	4,71	0,49
$^1/_{16}$	4,46	2,89	0,65
$^1/_{32}$	2,08	—	—
$^1/_{64}$	0,97	0,64	0,66

Die Verdünnung $^1/_{32}$ ging durch einen Unfall verloren.

Der Quotient steigt deutlich gegen den Grenzwert 2 : 3.

Die Katalyse mit Kaliumpermanganat, die ich vorläufig nur von der qualitativen Seite aus untersucht habe, zeigt folgenden Verlauf. Die Mischung der Ederschen Flüssigkeit mit ein wenig Kaliumpermanganat hält sich anfangs — für die in diesem Abschnitt besprochenen Versuche wurde das diffuse, sehr oft graue und schwache Tageslicht der Wintermonate benutzt — völlig klar, während die violette Farbe langsam schwächer wird. Diese Abschwächung der Farbe geht jedoch weit schneller vor sich als bei einer entsprechenden Mischung von Ammoniumoxalat und Kaliumpermanganat; dieser erste Prozeß wird vom anwesenden Merkurisalz stark beschleunigt. Die Dauer dieser „Induktionsperiode" nimmt mit der Konzentration des Permanganats zu. Nach einiger Zeit ist die Mischung rotbraun geworden — es hat sich offenbar Manganisalz gebildet — und von diesem Augenblicke an fängt die Katalyse der Ederschen Flüssigkeit an, wodurch Kalomel und Kohlendioxyd gebildet werden. Der eigentliche Katalysator scheint hiernach das Manganisalz zu sein, was denn auch durch ad hoc angestellte Versuche bestätigt werden konnte.

Es liegen somit hier drei analoge Fälle von Katalysen vor, nämlich mit Ferri-, Mangani- und Cerisalze. Für die Ferrisalze haben nun Kastle und Beatty[5]) die sehr naheliegende Hypothese aufgestellt, daß ihre Wirkung auf einer Katalyse mit Zwischenstadien beruhen sollte, indem das Ferrioxalat zuerst im Lichte reduziert werden sollte, wonach das dadurch gebildete Ferrosalz das Merkurisalz zum Kalomel reduzieren sollte. Gleichwie alle solche Vermutungen über den näheren Verlauf einer Katalyse darf auch die hier besprochene nur dann einiges Interesse beanspruchen, wenn es gezeigt werden kann, daß sie dem tatsächlichen Verhältnisse entspricht, d. h. wenn man die einzelnen Teilprozesse jeder für sich untersuchen kann und nachweisen, daß ihr Zusammenspiel eben die beobachtete Gesamtwirkung geben muß. Die erste der genannten Teilprozesse, die Lichtreduktion des Ferrioxalats, ist ja schon längst bekannt. Dagegen heben Kastle und Beatty selbst als einen schwerwiegenden Einwand gegen ihre Hypothese die Tatsache hervor, daß Ferrosalze im allgemeinen nicht Merkurisalze (in neutraler oder saurer Flüssigkeit) reduzieren können. Die Hypothese war somit bisher nicht eben als wahrscheinlich anzusehen.

Ähnliche Hypothesen können natürlich auch für die Katalysen mit Mangani- und Cerisalzen aufgestellt werden; sollte es gelingen, die Richtigkeit einer derselben nachzuweisen, so wird es höchst

wahrscheinlich, daß auch die beiden anderen Fälle in derselben Weise zu erklären sind. In dieser Arbeit habe ich versucht, den Beweis für die Ferrisalzkatalyse durchzuführen. Wenn ich eben diese Katalyse gewählt habe, so liegt es teils daran, daß hier sehr wertvolle Vorarbeiten[9]) vorhanden sind, was für die beiden anderen nicht der Fall ist, teils darin, daß ich hier ziemlich früh einige eigentümliche Beobachtungen machte, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden sollen.

B. Beobachtungen über die Ferrisalzkatalyse.

Für sämtliche in der Folge beschriebenen Versuche wurde ein und dieselbe Lösung von Ferrichlorid verwendet; sie enthielt 0,8286 Mol im Liter und wird als „Standard $FeCl_3$" bezeichnet werden.

Die erste Eigentümlichkeit, die sich bei dieser Katalyse zeigte, war die, daß ein Zusatz von konzentrierten Ferrisalzlösungen die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit sehr bedeutend verminderte oder auch völlig vernichtete. Als kleine Ferrisalzmengen die Lichtempfindlichkeit tatsächlich stark erhöhen, muß dazwischen ein Maximum von Wirkung bei einer gewissen Eisenkonzentration vorhanden sein.[10])

Die Versuche wurden, wo nichts anderes bemerkt wird, derart ausgeführt, daß je 5 ccm der Ferrisalzlösung im Dunkelzimmer mit je 10 ccm der Ederschen Flüssigkeit in genau gleich weiten Reagenzgläsern gemischt wurden, wonach mehrere Reagenzgläser, in der Regel 6, gleichzeitig mit diffusem Tageslicht belichtet wurden.

Tabelle 2.

I	II	III	IV
1	4,143	0	0
0,1	0,414	2,1	0,47
0,01	0,0414	63,7	14,3
0,001	0,0041	42,2	9,5
0,0001	0,00041	7,6	1,7
0	0	0,6	0,14

Nach Verlauf einer angemessenen Zeit wurde das ganze ins Dunkelzimmer gebracht, das Kalomel abfiltriert und in der früher besprochenen Weise bestimmt.

Zunächst wurde das ganze Gebiet abgetastet. Tabelle 2 ent-

hält 1. die Verdünnungen der Eisenchloridlösungen in Standardeinheiten (siehe oben); 2. die in 5 ccm der Eisenchloridlösungen enthaltenen Millimol $FeCl_3$; 3. die direkt gefundenen Kalomelmengen in Milligramm; 4. die umgerechneten Kalomelmengen (siehe unten).

(Die erste Probe wurde dann während mehrerer Tage in direktes Sonnenlicht hingestellt; es schied sich dabei etwas Ferrooxalat aus, wonach das zurückgebliebene Ferrisalz den Eder-Prozeß wie gewöhnlich katalysierte.)

Der Platz des Maximums wurde danach genau festgelegt (Tabelle 3 und Kurve 2 auf Figur 1).

Tabelle 3.

I	II	III	IV
0,05	0,207	17,4	4,4
0,025	0,104	36,6	9,2
0,0125	0,052	51,7	13,0
0,0100	0,0414	57,0	14,3
0,0062	0,026	65,3	16,4
0,0031	0,013	54,9	13,8

Wie die vierte Reihe der Tabelle 3 beim Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, ist es schon hier gelungen, die Lichtempfindlichkeit auf rund 120mal derjenigen der eisenfreien Ederschen Flüssigkeit zu steigern. Daß der Prozeß selbst in dieser sehr empfindlichen Form jedoch stets eine reine Lichtreaktion ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß eine Mischung, welche den Maximumswert von Eisenchlorid enthielt, sich durch mehrmonatiges Verweilen im Dunkeln völlig klar hielt.

Tabelle 4.

I	II	III	IV
0,03	0,124	30,6	8,1
0,02	0,083	37,8	10
0,01	0,0414	40,9	10,8
0,006	0,0249	33,9	9,0
0,003	0,0124	29,9	7,9
0,001	0,0041	16,9	4,5

Als die Versuche von Roloff,[2]) sowie Jodlbauer und Tappeiner,[3]) die große Bedeutung des Sauerstoffs für die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Flüssigkeit gezeigt haben, wurde dieser Einfluß näher untersucht.

Zuerst wurde durch sämtliche Reagenzgläser während der Belichtung ein Strom von atmosphärischer Luft geleitet.

Das Maximum ist hier etwas weniger ausgeprägt und liegt bei einer höheren Eisenkonzentration als vorher (Kurve 1 auf Figur 1).

Um auch den Einfluß von kleineren Sauerstoffmengen auf das Maximum zu sehen, wurde ein Strom von Kohlendioxyd (aus einem Kippschen Apparat) während der Belichtung durch die Lösungen geleitet.

Tabelle 5.

I	II	III	IV
0,03	0,124	4,3	4,6
0,02	0,083	7,6	8,2
0,01	0,0414	18,0	19,4
0,006	0,0249	26,9	29,9
0,003	0,0124	43,9	47,3
0,001	0,0062	53,6	57,7

Tabelle 6.

I	II	III	IV
0,0025	0,0104	39,6	93,3
0,0020	0,0083	(22,1)	—
0,0015	0,0062	33,0	77,7
0,0010	0,0041	24,5	57,7
0,0005	0,0021	8,2	19,3
0	0	0,9	2,1

(Im Versuch mit 0,002 $FeCl_3$ begann die Durchleitung von Kohlendioxyd durch einen Unfall ein wenig später als in den übrigen Proben, wodurch der abnorm niedrige Wert erklärt wird.)

Die ganze Belichtung dauerte hier nur 12 Minuten, so daß der Sauerstoff lange nicht vollständig entfernt worden ist. Trotzdem sind die Verhältnisse völlig verschoben. Erstens ist die Lichtempfindlichkeit, wie zu erwarten war, außerordentlich stark (auf ca. 700) erhöht worden; zweitens hat sich das Maximum sehr stark gegen die kleinen Eisenkonzentrationen hin verschoben (Kurve 3 auf Figur 1).

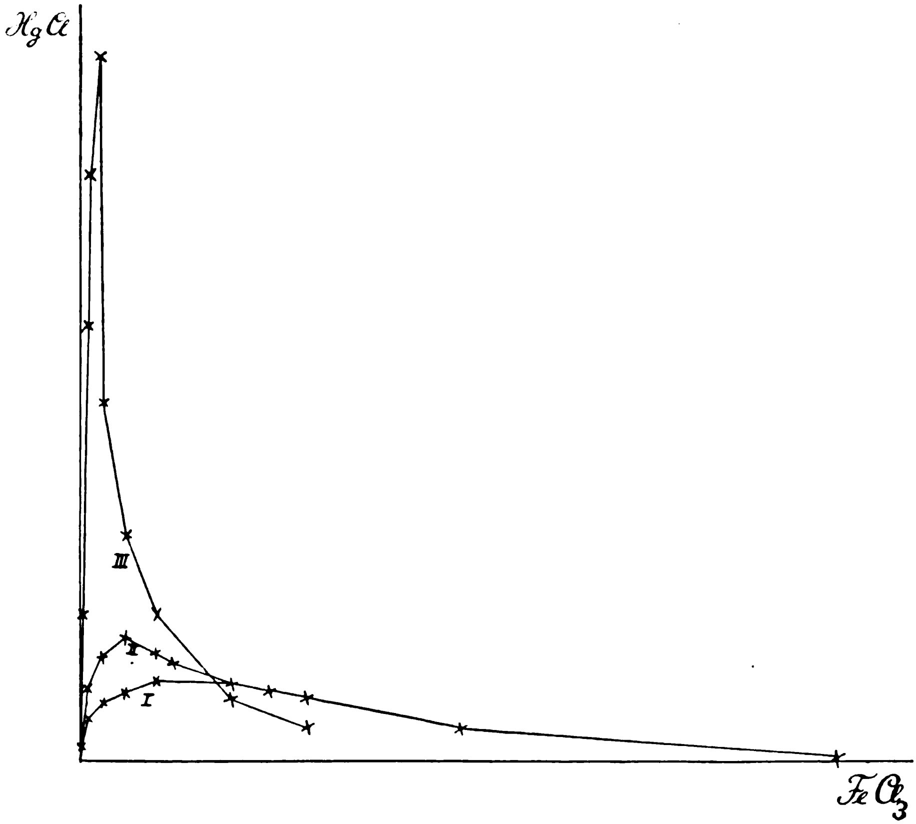
Tabelle 7.

I	II	Bemerkungen	III
0,02	0,0829	ruhig	1,60
0,02	0,0829	+ Luft	1,54
0,02	0,0829	+ Co_2	1,26
0,04	0,1657	ruhig	1,05
0,04	0,1657	+ Luft	1,05
0,04	0,1657	+ Co_2	0,44

Weil die erste Trübung überall in derselben Mischung hervortrat, wo auch später die maximale Kalomelmenge gefunden wurde, scheint das Maximum — wenigstens in erster Annäherung — von der Belichtungszeit ziemlich unabhängig zu sein (siehe jedoch S. 437).

Es erscheint deshalb zulässig, der besseren Übersicht wegen, die verschiedenen Versuchsreihen auf ein gemeinsames Maß zu bringen. Die hierzu notwendigen, vergleichenden Versuche sind in der Tabelle 7 vereinigt.

Wie diese Tabelle (und die Figur 1) zeigt, wird die Lichtempfindlichkeit bei höherer Eisenkonzentration durch Sauerstoff erhöht, im Gegensatz zum Verhalten bei den niederen Eisenkonzentrationen.



Figur 1.

Es bedeutet hier Kurve I: Mit Luft gesättigte Lösung (Tabelle 4).
„ II: Ruhig stehende Lösung (Tabelle 2 und 3).
„ III: Mit CO_2 behandelte Lösung (Tabelle 5 und 6).

Mit Hilfe von Tabelle 7 sind dann sämtliche Beobachtungen auf ein gemeinsames Maß umgerechnet worden, indem die Kalomelmenge, die in einer mit Luft gesättigten Lösung, welche 0,02-Standard Eisenchlorid enthält, ausgefällt wird, willkürlich gleich 10 gesetzt

wurde. In dem einzigen Fall (Tabelle 2 und 3), wo keine der Vergleichseinheiten (siehe Tabelle 7) vorhanden sind, wurde der Wert für 0,02 $FeCl_3$ graphisch interpoliert. Die umgerechneten Kalomelmengen finden sich in den Tabellen unter IV aufgeführt. Außerdem sind sämtliche Beobachtungen in Figur 1 vereinigt.

In Fortsetzung dieser Versuche wurde der Sauerstoff durch 1stündiges Durchleiten von Kohlendioxyd (Kippscher Apparat) etwas vollständiger entfernt. Die Belichtung geschah hier durch einen Auerbrenner im Abstand von 60 cm.

Tabelle 8.

I	II	III
0,0025	0,0104	2,1
0,0020	0,0083	9,8
0,0015	0,0062	10,0
0,0010	0,0041	16,1
0,0005	0,0021	0,9
0	0	0,7

Das Maximum ist hier noch mehr gegen die kleinen Eisenkonzentrationen hin verschoben.

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Kohlensäure einer Bombe entnommen und beim Durchleiten durch drei Absorptionsapparate mit Chromochlorid[11]) möglichst von Sauerstoff befreit. Das Durchleiten dauerte 2 Stunden. Die Belichtung geschah auch hier durch einen Auerbrenner in 60 cm Abstand.

Tabelle 9.

I	II	III
0,0020	0,0083	11,1
0,0015	0,0062	14,2
0,0010	0,0041	14,8
0,0006	0,0025	19,3
0,0002	0,0008	5,6
0	0	0,1

Um ein ungefähres Maß für die Lichtempfindlichkeit dieser sauerstoffarmen Mischungen zu erhalten, wurde eine vergleichende Messung angestellt.

In der gemeinsamen Einheit entspricht 0,0006 $FeCl_3$ einem Kalomelwert von 5 (graphisch interpoliert). Die Lichtempfindlichkeit der mit Kohlensäure behandelten Lösung wird dann ca. 920mal so

groß wie diejenige der ursprünglichen Ederschen Flüssigkeit ohne Zusatz von Eisen. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Zahl nur der Größenordnung nach richtig sein kann, denn das Verhältnis der Kalomelwerte hängt unter diesen Umständen

Tabelle 10.

I	II	III	Bemerkungen
0,0006	0,0025	2,1	Mit Luft gesättigt.
0,0006	0,0025	54,4	2 Stunden mit reinem CO_2 gesättigt.

in hohem Maße von der Lichtintensität, der Belichtungsdauer usw. ab. Als es sich jedoch nur darum handelte, eine Vorstellung von der Lichtempfindlichkeit dieser sehr empfindlichen Lösungen zu erhalten, habe ich die Sache nicht weiter verfolgt.

Als schon damals, wo diese Versuche gemacht wurden, die Bedeutung der in den benutzten Präparaten vorhandenen Unreinigkeiten (speziell Eisensalze) ins Auge gefaßt wurde, habe ich die gewöhnlichen käuflichen Präparate mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die verschiedenen Kristallisationen sind in der folgenden Tabelle mit römischen Ziffern charakterisiert. Die aus den gereinigten Präparaten dargestellten Ederschen Flüssigkeiten wurden gleichzeitig mit zerstreutem Tageslicht belichtet. Sämtliche Pipetten, Reagenzgläser, Schalen usw. wurden mit konzentrierter Salzsäure und dann mit Wasser gereinigt, um jede Spur der Eisensalze zu entfernen.

Tabelle 11.

$HgCl_2$	$(NH_4)_2C_2O_4$	mg HgCl
0	0	38,0
I	I	15,1
II	II	6,2
III	III	4,1
IV	IV	4,8
VI	VI	4,7

Es scheint somit, daß man hier, wenigstens bei dieser Reinigungsmethode, ziemlich schnell zu einer unteren Grenze kommt, die nicht weiter überschritten werden kann. Rechnet man als Mittel die drei letzten Beobachtungen 4,5, so wird das Verhältnis zwischen der gewöhnlichen (0) und der reinsten Mischung als 8,4 : 1, und die

Lichtempfindlichkeit läßt sich somit innerhalb der Grenzen 1 zu ca. 8000 ändern.

Nach den im vorhergehenden besprochenen Versuche sind jetzt die folgenden Probleme aufzuklären:

1. Die Ursache der katalytischen Wirkung des Eisenchlorids;
2. Die Ursache der hemmenden Wirkung des Sauerstoffs;
3. Die Ursache des Maximums an einer bestimmten Eisenkonzentration;
4. Die Ursache der Abhängigkeit dieses Maximums von der Sauerstoffkonzentration.

Die folgenden Abschnitte werden sich mit diesen Fragen beschäftigen.

III. Das Verhalten von Ferrosalzen gegenüber der Ederschen Flüssigkeit.

Die hier beschriebenen Versuche fußen auf der Beobachtung, die ich gemacht habe, daß eine stark verdünnte Ferrosalzlösung beim Zusatz zur Ederschen Flüssigkeit eine Fällung von Kalomel und eine Entwicklung von Kohlendioxyd hervorruft.[12]) Diese Reaktion, welche in der Folge als „Kalomelfällung" bezeichnet werden wird, geht ebenso gut im Dunkeln als im Lichte vor sich; um unnötige Komplikationen zu vermeiden, wurden deshalb sämtliche Versuche in dieser Richtung im Dunkelzimmer ausgeführt.

Die besonders große Reduktionsfähigkeit des Ferrooxalats wurde, so viel ich weiß, zuerst von Eder[13]) erkannt; in seiner Beschreibung dieser Entdeckung bemerkt er auch, daß eine ziemlich konzentrierte Lösung von Ferrooxalat beim Erhitzen mit Quecksilberchloridlösung dieser bis zu metallischem Quecksilber reduziert. In der Kälte geschieht dagegen, wie ich bestätigen kann, auch nach sehr langer Zeit absolut nichts. Wendet man aber verdünnte Lösungen von Ferrooxalat an, so verhält sich die Sache, wie schon bemerkt wurde, ganz anders.

Für die Versuche wurde die gewöhnlich verwendete Entwicklerlösung (100 g $FeSO_4$ aq, 300 g Wasser, 5 Tropfen konz. H_2SO_4) benutzt, wobei ich jedoch, um die Azidität der Lösung besser reproduzieren zu können, der konzentrierten Säure durch eine entsprechende Menge (12,15 ccm) einer 2-normaligen Schwefelsäure (und entsprechend weniger Wasser) ersetzte. Die Konzentration der

Lösung wurde (mit Kaliumpermanganat) zu 1,0138 Molen im Liter gefunden. Es wurde überall je 5 ccm verdünnte Ferrosulfatlösung verwendet, wozu, wenn nicht anders bemerkt ist, je 10 ccm Edersche Flüssigkeit gesetzt wurde. Nach Verlauf einer näher angegebenen Zeit wurde das Kalomel auf gehärtete Filter abfiltriert und in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Die Tabellen enthalten 1. die Verdünnungen der Ferrosulfatlösungen in Bruchteilen der oben besprochenen „Standard"-Lösung; 2. die in 5 ccm der Ferrosulfatlösungen enthaltenen Millimole $FeSO_4$; 3. die gefundenen Kalomelmengen in Milligramm. Die Dauer des Stehens wird durch *t* bezeichnet.

Tabelle 12.

I	II	III
0,1	0,519	2,8
0,01	0,052	12,4
0,001	0,0052	17,4
0.0001	0,00052	0,10
0,00001	0,000052	0
0,000001	0,0000052	0

t = 15 Minuten

Tabelle 13.

I	II	III
0,01	0,052	9,6
0,005	0,026	17,9
0,002	0,0104	31,3
0,001	0,0052	18,7
0,0005	0,0026	11,1

t = 30 Minuten

Bei einer bestimmten Eisenkonzentration erhält man somit eine maximale Kalomelfällung. Nach 30 Minuten liegt dieses Maximum bei 0,0104 Millimol $FeSO_4$ in 5 ccm oder 0,00069 Mol pro Liter der Mischung.

Tabelle 14.

I	II	III
0,02	0,104	4,6
0,01	0,052	10,6
0,005	0,026	32,8
0,003	0,016	46,3
0,002	0,0104	34,2
0,0015	0,0078	28,9
0,0010	0,0052	21,9
0,0005	0,0026	11,2
0,0002	0,00104	4,3
0,0001	0,00052	2,6

t = 30 Minuten

Tabelle 15.

I	II	III
0,02	0,104	31,4
0,01	0,052	32,5
0,005	0,026	41,5
0,003	0,016	46,0
0,002	0,0104	34,7
0,0015	0,0078	28,4
0,0010	0,0052	22,4
0,0005	0,0026	11,9
0,0002	0,00104	3,9
0,0001	0,00052	1,6

t = 120 Minuten

In den folgenden Versuchsreihen wurden je 5 ccm der Ferrosulfatlösungen mit je 10 ccm $^8/_3\,^0/_0$iger Ammoniumoxalatlösung und je 5 ccm $5\,^0/_0$iger Quecksilberchloridlösung vermischt. Die Menge

des Ammoniumoxalats war somit dieselbe als in den beiden vorigen Versuchsreihen, wogegen die Menge des Quecksilberchlorids auf das anderthalbfache und diejenige des Wassers auf $^4/_3$ gesteigert war.

Das Maximum ist hier ein wenig gegen die großen Eisenkonzentrationen hin verschoben worden, und die Kalomelwerte sind ein wenig höher als vorher, entsprechend dem größeren Gehalt an Quecksilberchlorid. Zum genauen Vergleich wurde die folgende Versuchsreihe gemacht.

Tabelle 16.

I	II	IIIa	IIIb
0,005	0,026	15,1	33,5
0,004	0,021	26,1	50,9
0,003	0,016	39,0	47,5
0,002	0,0104	34,8	34,7
0,0015	0,0078	28,0	—

$t = 30$ Minuten

Die Zahlen unter IIIa entsprechen der Versuchsanordnung der Tabellen 12 und 13, diejenigen unter IIIb entsprechen den Tabellen 14 und 15.

Wenn man den Sauerstoffgehalt der Lösungen beim Durchleiten von Kohlendioxyd verkleinert, so ändert sich die Sachlage ganz bedeutend. In der folgenden Versuchsreihe wurde Kippsche Kohlensäure etwa eine Stunde durch die getrennten Lösungen geleitet, beim Vermischen und nachfolgenden Stehen aber keine besonderen Vorsichtsmaßregeln getroffen. Der Sauerstoffgehalt ist also durchaus unbestimmt, aber jedenfalls kleiner als in den ersten Versuchsreihen.

Tabelle 17.

I	II	III
0,01	0,052	9,2
0,002	0,0104	23,4
0,001	0,0052	29,6
0,0005	0,0026	22,8
0,0002	0,00104	7,2
0,0001	0,00052	3,5

$t = 30$ Minuten

Das Maximum ist hier bedeutend nach den kleineren Eisenkonzentrationen hin verschoben, und die Kalomelwerte für diejenigen Eisenkonzentrationen, welche kleiner als der Maximalwert sind, sehr stark erhöht worden.

Eine noch stärkere Änderung des Maximums wurde erreicht, als die getrennten Lösungen zwei Stunden hindurch mit einem Strom gereinigter Kohlensäure (siehe S. 418) behandelt und dann im Kohlensäurestrom vermischt wurden. Bei den außerordentlich kleinen Sauerstoffmengen, um welche es sich hier handelt (siehe später), wird es fast unmöglich gemacht, den Sauerstoff in sämtlichen Proben in genau gleichem Grade zu entfernen. Die Versuche sind deshalb hier nicht in derselben Weise reproduzierbar, wie es sonst der Fall gewesen ist; auch die gleichzeitig behandelten Proben zeigen einen weit unregelmäßigeren Verlauf als sonst üblich. Ich gebe deshalb nur einzelne meiner Versuche wieder, welche als typische Repräsentanten für die hier obwaltenden Verhältnisse gelten können.

Tabelle 18.

I	II	III
0,00001	0,000052	2,1
0,000008	0,0000416	1,8
0,000007	0,0000364	2,4
0,000006	0,0000312	2,2
0,000005	0,0000260	2,2
0,000004	0,0000208	2,8

Tabelle 19.

I	II	III
0,00001	0,000052	3,4
0,000006	0,0000312	6,2
0,000004	0,0000208	6,2
0,000002	0,0000104	6,4
0,000001	0,0000052	5,0

Das Wasser, das für die Verdünnungen des Ferrosulfats benutzt wurde, war stets beim mehrstündigen Durchleiten von Kohlensäure möglichst von Sauerstoff befreit. Sämtliche Pipetten, Meßzylinder usw. wurden vor dem Gebrauch mit Kohlensäure gefüllt, um die Oxydation der äußerst verdünnten Ferrosulfatlösungen nach Möglichkeit zu verhindern. Trotzdem ist die Reproduzierbarkeit, wie die Tabellen zeigen, nicht gut. Das Maximum liegt jetzt, wie sämtliche Versuche dieser Art zeigen, bei ungefähr 0,00001 Millimol $FeSO_4$ in 5 ccm oder bei ca. $0,67 \cdot 10^{-6}$ Mol in 1 Liter der Mischung.

Für so kleine Eisenkonzentrationen gibt es in den vorigen Versuchsreihen überhaupt keinen Kalomelwert, so daß diese Größe auch hier für die kleinen Eisenkonzentrationen stark gestiegen ist.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß es für jede bestimmte Sauerstoffkonzentration eine bestimmte Eisenkonzentration gibt, und umgekehrt, wo die Kalomelfällung am besten geht, wo also der Kalomelwert am größten ist.

Als analytische Reaktion zum Nachweis von Ferrosalzen übersteigt die hier besprochene Kalomelfällung in Feinheit alle bisher bekannten Reaktionen. Bei dem letztbesprochenen Versuche (Ta-

belle 18 und 19) war die Fällung bei der kleinsten Eisenkonzentration noch so stark, daß man viel weniger als ein Zehntel davon noch mit vollständiger Sicherheit erkennen konnte. Es läßt sich somit in dieser Weise weniger als eine zehnmilliontel normale Lösung von Ferrosalz sicher nachweisen. Dazu kommt noch, daß die Reaktion, wie ich nachher zeigen werde, von der Anwesenheit von Ferrisalz in hohem Grade unabhängig ist, was bei den meisten der übrigen Ferroreaktionen, und speziell bei den feinsten derselben, derjenigen mit Natriumsulfid, bekanntlich nicht der Fall ist. Die Kalomelfällung ist wohl ungefähr von derselben Feinheit wie die Rhodanreaktion für Ferrisalze.

Die im vorhergehenden besprochenen Versuche boten nun namentlich zwei Eigentümlichkeiten dar, welche zu einer näheren Untersuchung einluden.

Erstens schien es schon durch direktes Beobachten, daß die in jedem einzelnen Falle ausgeschiedenen Kalomelmengen weit größer als diejenige war, welche der anwesenden Ferrosalzmenge entsprach. Die folgenden Tabellen bestätigen diese Vermutung vollends. Sie entsprechen den gleichnamigen Tabellen 12—19 und enthalten a) die in 5 ccm der zugesetzten Ferrosulfatlösungen enthaltenen Ferrosalzmenge in Mol mal 10^6; b) die gefundenen Kalomelmengen in Mol mal 10^6; $b:a$) der Quotient von b durch a.

Tabelle 12a.

a	*b*	*b* : *a*
519	11,8	0,023
52	52,4	1,01
5,2	73,8	14,2
0,52	4,3	8,2

Tabelle 13a.

a	*b*	*b* : *a*
52	41	0,78
26	76	2,9
10,4	133	12,8
5,2	79	15,3
2,6	47	18,1

Tabelle 14a.

a	*b*	*b* : *a*
104	20	0,19
52	45	0,87
26	139	5,4
15,6	197	12,6
10,4	145	14,0
7,8	123	15,7
5,2	93	17,8
2,6	48	18,3
1,04	18	17,4
0,52	11	21

Tabelle 15a.

a	*b*	*b* : *a*
104	133	1,3
52	138	2,7
26	176	6,8
15,6	195	12,5
10,4	148	14,2
7,8	120	15,4
5,2	95	18,3
2,6	50	19,4
1,04	17	16
0,52	7	13

Tabelle 17a.

a	*b*	*b* : *a*
52	44	0,8
10,4	112	11
5,2	141	27
2,6	109	42
1,04	34	33
0,52	17	33

Tabelle 18a.

a	*b*	*b* : *a*
0,052	9	173
0,0416	8	183
0,0364	10	274
0,0312	9	304
0,0260	9	365
0,0208	12	570

Tabelle 19a.

a	*b*	*b* : *a*
0,052	14	270
0,0312	26	840
0,0208	26	1300
0,0104	27	2600
0,0052	21	4100

Der „Induktionsfaktor" $b:a$ steigt somit in allen Fällen mit abnehmender Eisenkonzentration. Im übrigen hängt er in hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab. In den sauerstoffhaltigen Lösungen (12—14) erreicht er mit zunehmender Verdünnung (von den verdünntesten Lösungen abgesehen, wo die Versuchsfehler zu groß sind) den Maximumswert von ca. 20. Bei den weniger Sauerstoff enthaltenden Lösungen (17) steigt der Faktor bis zu 30—40, und bei den „sauerstofffreien" Lösungen (18—19) kommt er auf mehrere Hunderte hinauf oder, in einem einzelnen Fall, bis auf mehrere Tausende. Bei so hohen Induktionsfaktoren läßt sich nicht mehr von Kopplung sprechen; der Prozeß ist also eine „Katalyse mit Verbrauch des Katalysators" zu nennen. [7])

Die zweite Eigentümlichkeit war, daß die Filtrate von den Kalomelfällungen in sämtlichen Lösungen, welche mehr Ferrosalz enthielten, als dem jeweiligen Maximumswert entsprach, beim Stehen (im Dunkeln) mehr oder weniger getrübt wurden, wogegen die Filtrate von den Lösungen, welche weniger als die Maximumsmenge von Ferrosalz enthielten, völlig klar blieben. Die Vermutung war dann sehr naheliegend, daß das beobachtete Maximum bei einer (für gegebene Umstände) bestimmten Ferrokonzentration eher durch einen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit als durch einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit (Potential) verursacht wird. Die Versuche der Tabellen 14 und 15, deren einziger Unterschied die verschiedene Reaktionszeit ist, zeigen denn auch, daß beim

2stündigen Stehen in den am meisten eisenhaltigen Lösungen bedeutend mehr Kalomel als nach 30 Minuten ausgeschieden wird, was bei den weniger eisenhaltigen Lösungen nicht der Fall ist.

Um die Sache näher zu beleuchten, wurden die folgenden Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Je 5 ccm Ferrosulfatlösung wurde in einem gegebenen Zeitpunkt möglichst schnell mit 10 ccm Ederscher Flüssigkeit vermischt. Sämtliche Mischungen wurden in einem gemeinsamen Wasserbad von der jeweils angegebenen Temperatur des Dunkelzimmers gestellt, wo auch die getrennten Lösungen vorgewärmt wurden. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit wurde die Reaktion durch den Zusatz von einigen Tropfen einer ziemlich konzentrierten Kaliumbichromatlösung abgebrochen, indem das restierende Ferrosalz oxydiert wird, wonach das Kalomel abfiltriert und wie gewöhnlich bestimmt wurde. Die genügend schnelle Wirkung des Kaliumbichromats wurde dadurch erwiesen, daß beim Vermischen verschiedener Ferrosalzlösungen mit Ederscher Flüssigkeit, wozu im voraus einige Tropfen der Kaliumbichromatlösung gesetzt war, die Mischungen völlig klar blieben.

Die Tabellen enthalten 1. die Zeit t in Minuten ausgedrückt; 2. die gefundenen Kalomelmengen in Milligramm. Obenan steht die Konzentration der Ferrosulfatlösung in Standard-Einheiten, sowie die Temperatur T.

Tabelle 20.

0,02 $FeSO_4$, $T = 13,0$	
t	HgCl
15	1,2
30	2,0
60	3,2
120	4,8
1440	24,7
2880	31,9

Tabelle 21.

0,01 $FeSO_4$, $T = 14,8$	
t	HgCl
1	2,2
5	2,6
15	3,2
30	3,4
60	4,6
90	5,5
120	6,2
180	7,4
1200	24,5
4080	38,6
20160	49,3

Tabelle 22.

0,004 $FeSO_4$, $T = 18,4$	
t	HgCl
0,5	3,5
1	5,6
2	8,4
4	12,2
8	15,9
15	20,8
30	28,0
60	32,6
180	48,2
1440	45,7

Diese Versuche sind in den Figuren 3 (Tabellen 22—24) und 2 (alle übrigen) graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Kalomelfällung desto schneller vor sich geht, je weniger Ferrosalz zugegen ist. Sowohl die Geschwindigkeit als auch die maximale

Kalomelmenge steigen mit der Temperatur etwas an (Tabellen 24 bis 24a, 25—25c, 26—26a). Jedoch ist der Temperaturkoeffizient

Tabelle 23.

0,003 $FeSO_4$ $T = 18,5$

t	HgCl
0,5	3,7
1	7,6
2	11,5
4	18,0
8	27,3
15	37,1
30	41,6
60	44,8
120	45,2
180	45,8

Tabelle 24.

0,002 $FeSO_4$ $T = 19,2$

t	HgCl
0,5	5,2
1	9,1
2	15,8
4	23,9
8	31,9
15	35,2
30	33,7
60	33,7

Tabelle 24a.

0,002 $FeSO_4$ $T = 12,7$

t	HgCl
0,12	1,0
0,5	3,6
1	5,6
2	9,2
5	19,0
10	26,0
20	30,3
30	29,1

Tabelle 25.

0,001 $FeSO_4$ $T = 14,1$

t	HgCl
0,25	2,5
1	6,8
3	17,5
10	19,2
30	18,4

Tabelle 25a.

0,001 $FeSO_4$ $T = 14,4$

t	HgCl
0,25	2,6
0,5	4,1
1	7,8
2	13,7
30	19,0

Tabelle 25b.

0,001 $FeSO_4$ $T = 14,6$

t	HgCl
1	6,8
2	13,0
5	17,7
60	17,7

Tabelle 25c.

0,001 $FeSO_4$ $T = 17,5$

t	HgCl
0,5	5,0
1	9,4
2	16,5
3	19,6
30	19,7

Tabelle 26.

0,0005 $FeSO_4$ $T = 13,4$

t	HgCl
0,25	2,7
0,5	3,9
1	6,9
2	10,0
5	11,2
10	10,9
20	11,1
30	11,2

Tabelle 26a.

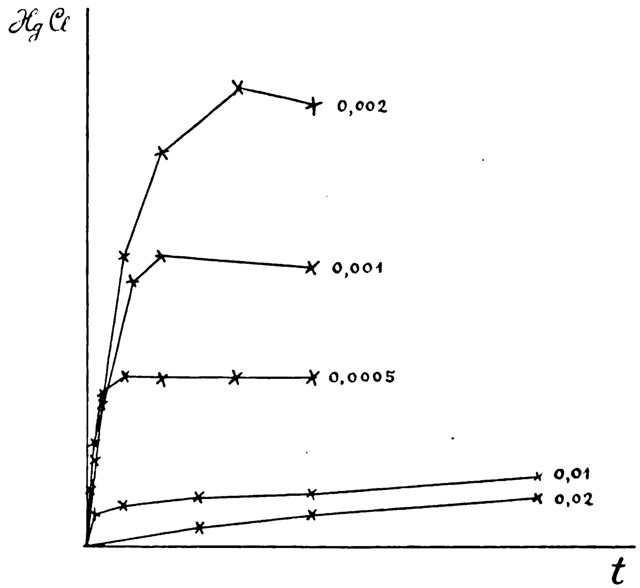
0,0005 $FeSO_4$ $T = 14,1$

t	HgCl
0,25	2,2
0,5	4,9
1	7,8
2	11,3
5	12,3

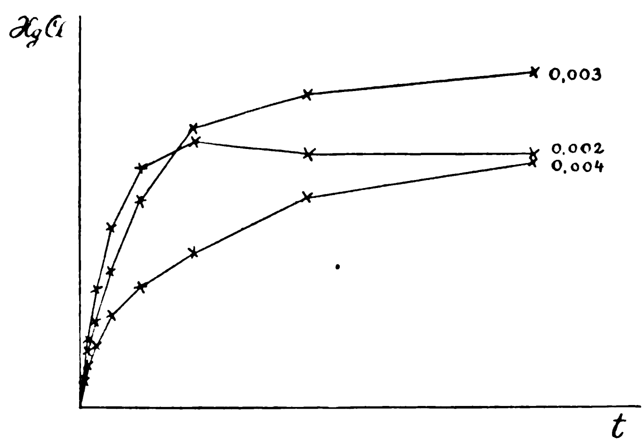
der Geschwindigkeit weit kleiner, als es gewöhnlich bei chemischen Reaktionen vorkommt.

Die Tabellen und besonders deutlich die Figuren zeigen, daß das früher nach einer gewissen Zeit gefundene Maximum für eine

bestimmte Eisenkonzentration sich je nach der verwendeten Zeit ziemlich stark verschieben kann.



Figur 2.



Figur 3.

Um nun die Frage nach der Ursache und dem Mechanismus der hier besprochenen Reaktion etwas näher zu treten,[14]) habe ich die Geschwindigkeit der Oxydation verdünnter Ferrooxalatlösungen

mit freiem Sauerstoff untersucht. Es wurden je 5 ccm Ferrosulfatlösung mit je 10 ccm $^{8}/_{3}$ %iger Ammoniumoxalatlösung (um dieselbe Konzentration dieses Stoffes als bei den obigen Versuchen zu haben) vermischt; nach bestimmten Zeiten wurden 5 ccm 5 %ige Quecksilberchloridlösung zugesetzt, die Mischung 30 Minuten stehen gelassen und das Kalomel dann wie gewöhnlich bestimmt. Mit Hilfe von Tabelle 14 konnten die diesen Kalomelmengen entsprechenden Ferrosalzmengen interpoliert werden. Die folgenden Tabellen enthalten 1. die Zeiten, nach welchen das Quecksilberchlorid zugesetzt wurde; 2. die dabei ausgefällten Kalomelmengen; 3. die daraus berechneten übriggebliebenen Ferrosalzmengen; 4. die zu jeder Zeit oxydierten Ferrosalzmengen; 5. die Quotienten aus der (bei der entsprechenden Kalomelfällung) zu derselben Zeit gefällten Kalomelmenge und der oxydierten Ferrosalzmenge. Für Tabelle 27 sind die Kalomelmengen (für den Quotienten) aus den Tabellen 24—24a und 25—25c interpoliert worden.

Tabelle 27.

0,0015 $FeSO_4$				
I	II	III	IV	V
1	20,4	0,00095	0,00055	11
2	12,9	0,00060	0,00090	12
5	3,9	0,00020	0,00130	14
10	0,2	0,00001	0,00149	12
20	0	0	0,00150	12

Tabelle 28.

0,003 $FeSO_4$				
I	II	III	IV	V
1	40,0	0,0025	0,0005	14
2	36,0	0,0021	0,0009	11
5	28,9	0,0015	0,0015	12
10	21,3	0,0010	0,0020	14
20	18,0	0,00085	0,00215	16
30	14,2	0,00070	0,00230	16

Wie die Tabellen zeigen, sind die Quotienten aus den Kalomelmengen und den oxydierten Ferrosalzmengen ausreichend konstant, d. h. das Ferrosalz oxydiert sich, und parallel und proportional damit geht eine Zersetzung der Ederschen Flüssigkeit.

Daß die Anwesenheit des Ferrosalzes für sich allein diese Zer-

setzung der Ederschen Flüssigkeit nicht bewirken kann, wurde durch folgende Versuche bewiesen. 5 ccm 0,003-Standard Ferrosulfat und 10 ccm Ederscher Flüssigkeit wurde jedes für sich durch 2stündiges Durchleiten von der wie oben gereinigten Kohlensäure möglichst sauerstofffrei gemacht. Die beiden Flüssigkeiten wurden dann durch den Kohlensäuredruck vermischt; nach 30 Minuten war die Mischung fast vollständig klar, während eine gleichzeitig dargestellte Mischung derselben Flüssigkeiten in lufthaltigem Zustande einen sehr starken Bodensatz abgesetzt hatte (siehe Tabelle 16). Es ist hiernach als gesichert anzusehen, daß es der Oxydationsprozeß des Ferrooxalats ist, der die Zersetzung der Ederschen Flüssigkeit, wie man wohl sagen darf, verursacht. Die Fällungsgeschwindigkeit des Kalomels darf, wie die obigen Versuche zeigen (Tabelle 27—28) als ein Maß für die Oxydationsgeschwindigkeit des Ferrooxalats angesehen werden.

Es scheint nun ein einfacher Zusammenhang zu bestehen zwischen dieser Oxydationsgeschwindigkeit und der Sauerstoffmenge, die, in der Flüssigkeit gelöst, eben zur Verfügung steht. Die Lösung des Ammoniumoxalats ist 0,282-molar, also 0,564-äquivalent. Die Lösung des Quecksilberchlorids ist 0,184-molar oder 0,368-äquivalent. Mischt man 2 Liter der ersten mit 1 Liter der zweiten Lösung, so sind in den 3 Litern in allem 1,496 oder rund 1,5 Äquivalente vorhanden. Durch Zufügung der Ferrosalzlösung wird das Volumen auf 4,5 Liter ergänzt (die Ferrosalzmenge ist so klein, daß sie nicht mitgenommen zu werden braucht), also 0,33 Äquivalente pro Liter. Nach Geffcken[15]) ist nun die Löslichkeit des Sauerstoffs in 0,5 äquivalenten Salzlösungen rund $^1/_6$ kleiner als im reinen Wasser; die Löslichkeitsdepression wird für unseren Fall somit ungefähr $10^0/_0$ betragen. Bei einer Löslichkeit von 35 ccm pro Liter bei 15^0 ergibt die Berechnung, daß die 15 ccm der Mischung eine Sauerstoffmenge von $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol enthalten. Diese Sauerstoffmenge vermag eine viermal so große Ferrosalzmenge, also $16{,}8 \cdot 10^{-6}$ Mol, zu oxydieren. Betrachten wir nun die Tabellen 20 bis 26a oder die Figuren 2—3, so sehen wir, daß die schnelle Oxydation ihre obere Grenze bei ungefähr 0,003-Standard Ferrosulfat erreicht, was einer Ferrosalzmenge von $15{,}6 \cdot 10^{-6}$ Mol entspricht. In den Versuchen mit 20 ccm Mischung (Tabelle 14 und 16) wurde das Maximum bei 0,004-Standard Ferrosulfat gefunden. In einer anderen Versuchsreihe wurden je 5 ccm sauerstofffreier Ferrosulfatlösung mit je 10 ccm sauerstofffreier Ammoniumoxalatlösung

und je 5 ccm lufthaltiger Quecksilberchloridlösung vermischt. In diesem Falle, wo die vorhandene Sauerstoffmenge nur ein Viertel der im vorigen Beispiel anwesenden betrug, wurde das Maximum bei 0,001-Standard Ferrosulfat gefunden. Die Übereinstimmung ist überall so gut, daß man den Verlauf des Prozesses wohl mit ziemlicher Sicherheit derart beschreiben darf: Die Oxydation setzt mit einer großen, von der Eisenmenge — soweit dieselbe unter einer gewissen Grenze liegt — ziemlich unabhängigen Geschwindigkeit ein, bis entweder das Ferroeisen (bei kleinen Eisenmengen) oder der gelöste Sauerstoff (bei großen Eisenmengen) verbraucht worden ist. Trifft letzteres zu, so fährt der Prozeß nur in dem Maße fort, als Sauerstoff von der Atmosphäre hineindiffundiert und gelöst wird.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die direkte Beobachtung nachgewiesen. Die Kalomelfällung mit großen Eisenmengen (über das Maximum) geht in zwei Stufen vor sich. Zuerst wird ziemlich schnell eine Kalomelmenge gefällt, die offenbar der gelösten Sauerstoffmenge entspricht; dann setzt die langsame Fällung ein (siehe die Figuren 2 und 3), während welcher das Kalomel oben im Glase, an der Grenze Luft-Flüssigkeit ausgeschieden wird, während der Rest der Flüssigkeit völlig klar bleibt.

Wenn es nun aber als sichergestellt angesehen werden darf, daß die Kalomelfällung im Dunkeln nur vermittels der Oxydation des Ferrooxalats zustande kommen kann, so fragt es sich, wie es denn mit den Versuchen in „reiner" Kohlensäure steht, wo doch auch Kalomel ausgefällt wurde. Die Antwort kann nur darauf hinausgehen, daß auch dort Sauerstoff vorhanden gewesen, d. h. daß auch diese „reine" Kohlensäure sauerstoffhaltig gewesen sein muß. Versuchen wir einmal, den Sauerstoffgehalt mit Hilfe des oben nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Oxydationsmaximum und Sauerstoffmenge zu berechnen. Bei diesen kleinen Ferrosalz- und Sauerstoffmengen geht der Prozeß so außerordentlich schnell vor sich (ich habe vergebens versucht, Geschwindigkeitsmessungen vorzunehmen), daß wir nur die im Augenblicke der Vermischung gelösten, ca. 15 ccm Kohlendioxyd in Betrachtung ziehen dürfen. Rechnen wir das Fällungsmaximum bei rund 0,000002-Standard $FeSO_4$ oder $0{,}0104 \cdot 10^{-6}$ Mol $FeSO_4$. Zur Oxydation dieser Menge wird verbraucht $0{,}0026 \cdot 10^{-6}$ Mol oder 0,00006 ccm Sauerstoff. Die Kohlensäure muß somit rund 0,0004 Volumprozente Sauerstoff enthalten.

Der hier besprochene Prozeß scheint somit auch eine sehr feine Reaktion für Sauerstoff abgeben zu können.

Die in diesem Abschnitte mitgeteilten Beobachtungen geben eine vollkommene Erklärung teils der katalytischen Wirkung des Eisenchlorids, teils der Sauerstoffhemmung bei der Umsetzung der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit. Betreffs der katalytischen Wirkung des Eisenchlorids wird die Richtigkeit der Hypothese von Kastle und Beatty nachgewiesen, wonach das Ferrioxalat im Lichte schnell reduziert wird, und die Oxydation des gebildeten Ferrosalzes den Umsatz der Ederschen Flüssigkeit in Kalomel und Kohlendioxyd verursacht, beides mit weit größeren Geschwindigkeiten als den direkten Umsatz der Ederschen Flüssigkeit.

Betreffs der Sauerstoffhemmung ist noch folgendes zu sagen. Nach den Beobachtungen Jodlbauers[16]) wird die Reduktionsgeschwindigkeit des Ferrioxalats im Lichte sehr wenig vom Sauerstoffgehalt der Lösung beeinflußt. Bei gegebener Lichtintensität und Zusammensetzung der Lösung bildet sich somit während einer bestimmten Zeit immer (wenigstens sehr nahe) dieselbe Menge Ferrooxalat, gleichgültig ob die Flüssigkeit viel oder wenig Sauerstoff enthält. Für das entstandene Ferrooxalat ist aber die jeweilige Sauerstoffmenge von der größten Bedeutung. Je weniger Sauerstoff vorhanden ist, desto eher werden diejenigen Ferrokonzentrationen (von Null ab gerechnet) erreicht werden, bei welchen eine meßbare Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit bewirkt wird. Als zudem bei kleinen Ferro- und Sauerstoffkonzentrationen sowohl die Oxydationsgeschwindigkeit als der Induktionsfaktor überaus groß sind, ruft die geringste Reduktion des Ferrioxalats eine schnelle und starke Kalomelfällung hervor. Bei großen Sauerstoffkonzentrationen liegen dagegen die Schwellenwerte für die Kalomelfällung bedeutend höher, und sowohl die Oxydationsgeschwindigkeiten als auch die Induktionsfaktoren sind hier bedeutend kleiner. Die Bildung der zur Kalomelfällung eben notwendigen Ferrosalzmenge nimmt also hier weit mehr Zeit in Anspruch, und die resultierende Fällung selbst geht langsamer und ist weit geringfügiger, als in sauerstoffarmen Lösungen.

Es ist endlich die Frage zu untersuchen, ob die hier besprochenen Verhältnisse das Eisenchloridmaximum erklären können. Für sich allein reichen sie dazu nicht aus. Es müßte dann entweder 1. die Lichtreduktion des Ferrioxalats ein entsprechendes Maximum aufweisen, was nach meinem später zu veröffentlichenden

Versuche entschieden nicht der Fall ist oder 2. diese Lichtreduktion im Verhältnis zur Kalomelfällung praktisch unendlich schnell vor sich gehen, so daß die ganze vorhandene Ferrisalzmenge auf einmal reduziert wurde, bevor noch die Kalomelfällung einsetzen konnte. Nun ist aber, wie meine (in einer späteren Abhandlung zu beschreibenden) Versuche gezeigt haben, die Zeit, während welcher die Lichtreduktion des Ferrioxalats (in den hier benutzten Konzentrationen) erfolgt, selbst bei sehr starkem Lichte sehr gut meßbar. Für Uviollicht im Abstande von 12 cm handelt es sich um viele Minuten, so daß die Kalomelfällung während dieser Zeit in manchen Fällen beendet sein konnte; bei dem viele hundert Male schwächeren Lichte eines Auerbrenners in 60 cm Abstand läßt sich die vollständige, der Kalomelfällung vorausgehende, Lichtreduktion gar nicht denken. Trotzdem ist auch unter diesen Umständen ein Maximum erhalten worden. Das Eisenchloridmaximum läßt sich somit nicht in dieser Weise erklären.

Man könnte dann noch daran denken, daß der gelöste Sauerstoff in den stark eisenhaltigen Mischungen durch die abwechselnden Reduktionen und Oxydationen früher verbraucht wurde, als in den Lösungen, welche weniger Eisen enthalten. Diese Vermutung wird durch die Versuche mit Durchleiten von Luft entschieden verneint. Unter diesen Umständen wird der Sauerstoff stets erneuert werden; trotzdem findet sich auch hier ein Maximum.

IV. Die Kalomelfällung durch ferrihaltiges Ferrosalz.

In der arbeitenden Ederschen Flüssigkeit liegen aber die Verhältnisse nicht so einfach, wie es oben vorausgesetzt wurde. Setzt man die eisenhaltige Edersche Flüssigkeit dem Lichte aus, so fängt das Ferrioxalat an, reduziert zu werden. Sobald der Schwellenwert von Ferrosalz erreicht ist, fängt die Kalomelfällung an. Diese anfängliche Kalomelfällung geht aber in einer Flüssigkeit vor sich, wo außer dem — die Fällung verursachenden — Ferrosalz zugleich eine größere oder kleinere Menge Ferrisalz noch vorhanden ist. Für eine gegebene Mischung von Ferrosalz und Ammoniumoxalat nimmt ja das Reduktionspotential beim Zusatz von Ferrisalz ab, und es erscheint deshalb möglich, daß auch die Oxydationsgeschwindigkeit (und vielleicht auch der Kalomelwert) mit steigender Ferrisalzmenge abnehmen wird. Die folgenden Versuchsreihen bezweckten über diesen Punkt Aufklärung zu geben. Es wurden wie früher

je 5 ccm entweder reines oder ferrihaltiges Ferrosalz mit je 10 ccm Edersche Flüssigkeit im Dunkelzimmer vermischt und die Kalomelmenge nach verschiedenen Zeiten bestimmt.

Tabelle 29.

I 0,0026 Millimol $FeSO_4$ } in 5 ccm
II 0,0026 „ $FeSO_4$ + 0,0207 $FeCl_3$ } in 5 ccm

t	I	II
0,25	2,2	2,0
0,5	4,9	2,9
1	7,8	5,7
2	11,3	8,5
5	12,3	10,3

Tabelle 30.

I 0,0052 Millimol $FeSO_4$ } in 5 ccm
II 0,0052 „ $FeSO_4$ + 0,0829 $FeCl_3$ } in 5 ccm

t	I	II
0,5	5,0	2,6
1	9,4	4,3
2	16,5	6,4
3	19,6	8,6
30	19,7	12,0

Es zeigt sich somit, daß die erwartete Verzögerung tatsächlich vorhanden ist. Um einen Überblick über ein größeres Gebiet zu erhalten, wurden die Kalomelmengen nach gleichzeitigem Stehen von einer größeren Anzahl von Mischungen bestimmt. Die Versuche sind so angestellt, daß eine Mischung von 5 ccm Quecksilberchlorid, 6,67 ccm Ammoniumoxalat und 3,33 ccm Eisenchlorid zu 5 ccm der Ferrosulfatlösung gesetzt wurde, wonach die Mischung entweder 30 oder 120 Minuten sich selbst überlassen wurde. Die erste Reihe enthält die Anzahl Millimole Ferrosulfat in 5 ccm. Die drei nächsten Reihen enthalten die Milligramm Kalomel, welche in der Anwesenheit von den in der oberen Reihe angegebenen Ferrisalzmenge (in Millimol) gefällt wurden. Die beiden letzten Reihen enthalten die Quotienten aus den verschiedenen Kalomelmengen.

Betrachten wir die Tabelle 31 etwas näher. Es zeigt sich, daß die Kalomelfällung in dem Maße kleiner wird, als Ferrisalz zugesetzt wird. Diese Hemmung nimmt aber auch mit der Menge des Ferro-

Tabelle 31.
Nach 30 Minuten.

$FeSO_4$	a 0	b 0,0414	c 0,0829	b : a	c : a
0,0519	10,6	4,3	2,9	0,4	0,3
0,0389	—	8,0	5,2	—	—
0,0260	32,8	23,0	11,2	0,7	0,3
0,0208	—	32,1	—	—	—
0,0156	46,3	35,4	16,6	0,8	0,4
0,0104	34,2	27,9	13,6	0,8	0,4
0,0052	21,9	16,8	8,2	0,8	0,4
0,0026	11,2	9,3	5,7	0,8	0,5
0,0011	4,3	4,4	2,8	1,0	0,7

Tabelle 32.
Nach 120 Minuten.

$FeSO_4$	a 0	b 0,0276	c 0,0414	b : a	c : a
0,0519	32,5	7,1	4,7	0,2	0,1
0,0389	—	11,5	11,0	—	—
0,0260	41,5	30,1	25,2	0,7	0,6
0,0208	—	44,3	42,1	—	—
0,0156	46,0	38,2	36,5	0,8	0,8
0,0104	34,7	28,1	27,8	0,8	0,8
0,0052	22,4	17,1	17,7	0,8	0,8
0,0026	11,9	11,7	10,4	1,0	0,9
0,0011	3,9	7,7	5,4	2,0	1,4

salzes zu. Vergleichen wir einmal verschiedene Mischungen, bei welchen das Verhältnis zwischen Ferri- und Ferrosalz das gleiche ist.

Ferri-0,0414 und Ferro-0,0026 gibt $b:a = 0{,}8$,
während Ferri-0,0829 und Ferro-0,0052 gibt $c:a = 0{,}4$.
Ferri-0,0414 und Ferro-0,0052 gibt $b:a = 0{,}8$,
während Ferri-0,0829 und Ferro-0,0104 gibt $c:a = 0{,}4$.
Ferri-0,0414 und Ferro-0,0260 gibt $b:a = 0{,}7$,
während Ferri-0,0829 und Ferro-0,0519 gibt $c:a = 0{,}3$.

Es zeigt sich also, daß die Hemmung der Kalomelfällung durch Ferrisalz für gleichbleibendes Verhältnis zwischen Ferri- und Ferrosalz mit der Eisenmenge zunimmt.

Belichten wir jetzt eine Reihe von Mischungen der Ederschen Flüssigkeit mit zunehmenden Mengen von Eisenchlorid. Es werden dann auch zunehmende (absolute) Mengen von Ferrosalz gebildet werden. Nach Lemoine[17]) nimmt aber die Reduktionsgeschwindigkeit des Ferrioxalats mit der Verdünnung zu, was, nach meinen später zu veröffentlichenden Messungen, auch für die hier behandelten Konzentrationsgebiete Geltung hat. Mit zunehmender Eisenmenge

werden dann abnehmende relative Ferrosalzmengen gebildet werden, oder, was dasselbe ist, zunehmende relative Ferrisalzmengen übrig bleiben. Wenn man voraussetzt, daß die Ferrosalzmengen stets niedriger als diejenigen sind, die eine maximale Kalomelfällung hervorrufen, was in praxi stets der Fall sein wird, so müßte, wenn das übriggebliebene Ferrisalz nicht vorhanden wäre, die durch die Belichtung indirekt verursachten Kalomelfällungen mit der Eisenmenge stetig zunehmen. Nun werden aber diese Kalomelfällungen durch das übriggebliebene Ferrisalz gehemmt; die Hemmung nimmt, wie es oben nachgewiesen wurde, mit der Eisenmenge stark zu, selbst, wenn das Verhältnis zwischen Ferri- und Ferrosalz konstant ist. In diesem Falle nimmt aber dieses Verhältnis stetig zu, was eine mit der Eisenmenge noch schneller wachsende Hemmung verursachen muß. Es liegt offenbar die Möglichkeit vor, daß diese Hemmung von einer gewissen Eisenkonzentration ab so groß werden konnte, daß die Fällungskurve durch ein Maximum gehen konnte, um nachher zu fallen.

Ich habe nun versucht, die Richtigkeit dieser Erklärung sowohl indirekt als auch direkt darzutun.

Der indirekte Nachweis ist unter der vereinfachenden Annahme geführt worden, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Ferrioxalats von der Konzentration unabhängig ist, eine Annahme, die, wie leicht ersichtlich, für das Zustandekommen des Maximums weit ungünstiger ist als die tatsächlich vorhandene Zunahme mit der Verdünnung. Nach der Tabelle 31 wurde dann für jede einzelne Ferrosalzkonzentration die Kurve gezeichnet, welche den Zusammenhang zwischen Ferrisalz und Kalomelmenge darstellt. Unter der Annahme, daß die ursprünglichen Eisenkonzentrationen fünf- resp. siebenmal so groß, die übriggebliebenen Ferrisalzmengen also vier (Spalte I) resp. sechsmal (Spalte II) so groß sind als die betreffenden Ferrosalzmengen, habe ich für jede derselben aus den Kurven die folgenden Kalomelmengen graphisch interpoliert.

Tabelle 33.

Ferrosalz	HgCl I	HgCl II
0,0011	4,4	4,4
0,0026	10,9	10,7
0,0052	19,9	18,5
0,0104	28,0	21,5
0,0156	26,7	10,0

Es zeigt sich somit, daß selbst die ungünstige Annahme der Konstanz der Reduktionsgeschwindigkeit als Erklärung für ein Maximum genügt. Daß dieses Maximum hier bei einer zwei- bis dreimal so hohen Eisenkonzentration liegt, als es tatsächlich gefunden wurde, darf nicht verwundern. Erstens wird die Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung das Maximum sehr stark gegen die kleinen Eisenkonzentrationen hin verschieben müssen. Zweitens sind die in praxi vorkommenden Verhältnisse Ferri-Ferrosalz stets unvergleichlich viel größer, als die hier benutzten Werte vier resp. sechs; mit wachsendem Verhältnis Ferri-Ferrosalz geht aber (wie auch die Tabelle 33 zeigt) das Maximum gegen die kleinen Eisenkonzentrationen hin (so daß das Maximum sich tatsächlich mit der Belichtungszeit verändern muß). Drittens endlich hat die für die Berechnung benutzte Edersche Lösung eine von der gewöhnlichen abweichende Zusammensetzung (siehe S. 434).

Endlich hat ein direkter Versuch die Richtigkeit der Erklärung ergeben. Es wurden je 5 ccm Ferrichloridlösung verschiedener Konzentration mit je 10 ccm $^{8}/_{3}\,^{0}/_{0}$iger Ammoniumoxalatlösung im Dunkeln vermischt. Durch die Mischungen hindurch wurden während zwei Stunden ein Strom gereinigter Kohlensäure geleitet; sämtliche Reagenzgläser wurden dann auf einmal in gleichem Abstande von der Lampe mit Uviollicht belichtet. Die Gläser wurden wieder ins Dunkelzimmer gebracht und zu jedem derselben 5 ccm lufthaltige Quecksilberchloridlösung gesetzt.[18]) Die Mischungen standen dann 30 Minuten ruhig, wonach das ausgefällte Kalomel wie gewöhnlich abfiltriert und bestimmt wurde.

Tabelle 34.
Belichtung 20 Sekunden

$FeCl_3$	HgCl
0,01	7,8
0,006	8,7
0,003	5,8
0,0012	3,4
0,0006	2,2
0,0002	0,1

Tabelle 35.
Belichtung 30 Sekunden

$FeCl_3$	HgCl
0,03	6,9
0,02	9,1
0,01	11,0
0,008	11,4
0,006	10,6
0,003	9,3

Die folgende Versuchsreihe wurde mit zerstreutem Tageslicht belichtet.

Tabelle 36.

Belichtung 30 Minuten

$FeCl_3$	HgCl
0,05	8,2
0,025	16,0
0,0125	28,9
0,0062	44,4
0,0031	30,5
0,0016	4,3

Sämtliche Versuchsreihen zeigen ausgesprochene Maxima, welche sehr nahe bei den direkt beobachteten (Tabelle 3) liegen. Daß dieses Maximum für die Lichtreduktion des Ferrioxalats an sich nicht charakteristisch sein kann, ist schon längst — für ein ähnliches Beispiel — von Gros[6]) theoretisch nachgewiesen worden und folgt denn auch aus meinen direkten Beobachtungen. Die Ursache für das Maximum liegt aber, wie es oben auseinandergesetzt wurde, in den Fällungsbedingungen des Kalomels durch das ferrihaltige Ferrosalz. Die Vorgänge, deren Resultate in den Tabellen 34—36 aufgestellt sind, stellen tatsächlich, als Ganzes genommen, die Umsetzung der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit im Lichte dar, nur mit dem Unterschied, daß die beiden Teilprozesse hier gesondert, jeder für sich, zur Wirkung kamen. Das Ergebnis stimmt aber vorzüglich mit dem früher gefundenen überein, so daß die hier gegebene Erklärung des Eisenchloridmaximums wohl als richtig angenommen werden darf.

Um die Ursache der Abhängigkeit des Eisenchloridmaximums von der Sauerstoffkonzentration nachzuspüren, wurden die folgenden Versuche gemacht.

Je 10 ccm sauerstofffreies $^8/_3\,^0/_0$iges Ammoniumoxalat (CO_2 durch 2 Stunden) wurden mit je 2,5 ccm 0,001-Standard Ferrosulfat und entweder 2,5 ccm Wasser oder 2,5 ccm 0,01-Standard Eisenchlorid — alles sauerstofffrei — vermischt. Danach wurden je 5 ccm luftgefülltes Quecksilberchlorid zugesetzt, die Mischungen 30 Minuten stehen gelassen und das Kalomel bestimmt.

Tabelle 37.

Millimol $FeSO_4$	+ Wasser	+ 0,0207 Millimol $FeCl_3$	Quotient
0,0025	30,8	21,7 mg HgCl	0,7

Außerdem wurden je 10 ccm sauerstofffreie Edersche Lösung mit je 2,5 ccm 0,00001-Standard Ferrosulfat und entweder 2,5 ccm Wasser oder 2,5 ccm 0,001-Standard Eisenchlorid — alles sauerstofffrei — vermischt. Nach 30 Minuten wurde das Kalomel bestimmt.

Tabelle 38.

Millimol $FeSO_4$	+ Wasser	+ 0,00207 Millimol $FeCl_3$	Quotient
0,0000025	22,0	18,6 mg HgCl	0,8

Beim Vergleich mit der Tabelle 31 sieht man folgendes: In sauerstoffhaltiger Lösung (31) erleidet 0,0026 $FeSO_4$ durch 0,0414 $FeCl_3$ eine Hemmung bis auf 0,8. In teilweise sauerstofffreier Lösung (37) erleidet 0,0025 $FeSo_4$ durch die halbe Menge $FeCl_3$ eine Hemmung bis auf 0,7.

Die Ferrosalzmenge, welche in der sauerstofffreien Lösung (38) noch durch 0,00207-$FeCl_3$ gehemmt wird, würde, wenn sie in der Tabelle 31 überhaupt vorkommen konnte, von keiner noch so großen Ferrisalzmenge gehemmt werden können.

Es zeigt sich somit, daß die Hemmung der Kalomelfällung durch Ferrisalz desto größer ist, je kleiner die Sauerstoffkonzentration der Lösung. Auch kommt diese Hemmung, nach Tabelle 38, bei weit geringeren Eisenmengen zum Vorschein, wenn die Lösung sauerstofffrei, als wenn sie sauerstoffhaltig ist.

Es versteht sich dann von selbst, daß das Eisenchloridmaximum, das ja durch die Ferrisalzhemmung zustande kommt, mit abnehmender Sauerstoffkonzentration gegen die kleineren Eisenkonzentrationen verschoben werden muß, wie es gefunden worden ist.

Resultate dieser Arbeit.

1. Es wurde gefunden, daß verdünnte Lösungen von Ferrosalz durch die schnelle Oxydation des Ferrooxalats eine Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit verursachen, wobei Kalomel ausgefällt und Kohlendioxyd ausgeschieden wird.

2. Dieser Vorgang in Verbindung mit der schnellen Lichtreduktion des Ferrioxalats bewirkt den bekannten katalytischen Einfluß, welchen die Ferrisalze auf die Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit im Lichte ausüben.

3. Die Geschwindigkeit der Kalomelfällung durch Ferrosalze sowie die Kalomelmenge pro Mol Ferrosalz ist desto größer, je

weniger Sauerstoff in der Lösung vorhanden ist. Dadurch wird die bekannte Sauerstoffhemmung beim Umsatz der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit verständlich.

4. Die Kalomelfällung wird durch Ferrisalze gehemmt; die Hemmung steigt für gleichbleibendes Verhältnis Ferri-Ferrosalz sehr stark mit der Eisenmenge. Dadurch findet das experimentell gefundene Maximum an Lichtempfindlichkeit bei einem gewissen Eisengehalt der Ederschen Flüssigkeit seine Erklärung.

5. Die Hemmung der Kalomelfällung durch Ferrisalz nimmt sehr stark zu, wenn der Sauerstoffgehalt der Lösung abnimmt. Dadurch wird es verständlich, daß das Eisenchloridmaximum der Ederschen Flüssigkeit bei abnehmender Sauerstoffmenge gegen die kleinen Eisenmengen hin verschoben wird, wie es experimentell gefunden wurde.

6. Die Kalomelfällung, besonders in sauerstoffarmen Lösungen, liefert eine sehr feine Reaktion für Ferrosalze und für Sauerstoff.

Literatur und Anmerkungen.

1) Eder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1879. — Beiträge z. Photochemie u. Spektralanalyse. II. 1.

2) Roloff, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **13.** 329. 1894.

3) Jodlbauer u. Tappeiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38.** 2602. 1905.

4) Luther u. Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **56.** 43. 1906.

5) Kastle u. Beatty, Amer. chem. Journ. **24.** 182. 1900.

6) Gros, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **37.** 157. 1901.

7) Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **46.** 777. 1903.

8) Hempel, Mohrs Titriermethoden. 7. Ausg. S. 347.

9) Lemoine, Ann. chem. phys. (7) **6.** 433. 1896. — Jodlbauer, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **59.** 513. 1907.

10) Genau dasselbe Verhalten habe ich auch bei mehreren anderen Katalysatoren, z. B. Cerisalze und Uranylnitrat, gefunden.

11) v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **228.** 112. 1885.

12) Auch Ceronitrat, das so stark verdünnt ist, daß es von Ammoniumoxalat nicht gefällt wird, bringt beim Zusatz zur Ederschen Flüssigkeit langsam eine Trübung hervor.

13) Eder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1880. II. S. 196.

14) Gegenwärtig bin ich mit der näheren Untersuchung der Kalomelfällung nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigt; in der hier vorliegenden Arbeit werden nur diejenigen Tatsachen mitgeteilt werden, die für die hier behandelte Aufgabe von Bedeutung sind.

15) Geffcken, Zeitschr. f. physik. Chemie. **49.** 270. 1904.

16) Jodlbauer, Zeitschr. f. physikal. Chemie. **59.** 513. 1907.

17) Lemoine, Ann. chem. phys. (7) **6.** 433. 1896.

18) Der Zweck dieser verschiedenen Maßnahmen wird aus einer später zu erscheinenden Abhandlung erhellen.

Köbenhavn, Juli 1909.

(Fortsetzung folgt.)

(Eingegangen am 8. Juli 1909.)

Schärfentiefe korrigierbar?

Schlußwort von

W. Schmidt.

Es dürfte von Interesse sein, meinen Standpunkt sowie den des Herrn Martin so klar wie irgend möglich herauszuarbeiten, um es dem Leser zu überlassen, zu welchem Standpunkt er sich bekehren will.

Beide Standpunkte, indem sie sich der mathematischen Ausdrucksweise bedienen, sind konsequent durchdacht. Die angewandte Mathematik gründet sich auf Voraussetzungen. Die Voraussetzung des Herrn Martin (und der gesamten Optik) ist die, daß die Gegenstandsweiten vom ersten Hauptpunkt rechnen. Die Art meiner Arbeit bedingte es, vorauszusetzen, daß die Gegenstandsweite vom ersten Linsenscheitel rechnet. Die erste Voraussetzung ist abstrakt, die zweite konkret. Nur eine Vermengselung beider kann die eine durch die andere für widerlegt erklären.

Die abstrakte Voraussetzung macht die mathematische Durchrechnung eines Linsensystems bequem, während die konkrete Voraussetzung den Standpunkt des Praktikers verständlich macht, der behauptet, daß Objektive gleicher Brennweite eine ungleiche Tiefe haben können. Am rechten Ort hat also jeder der beiden Standpunkte Anspruch auf Richtigkeit. — Leider hat sich Herr Martin fest auf seinen Standpunkt versteift und sieht deshalb in meiner Arbeit einen Irrtum.

(Eingegangen am 22. September 1909.)

Referate.

Mitteilungen aus der Technik.

Spindler und Hoyer, Göttingen. Mitteilungen über ein neues Elektroskop mit Quarzfäden nach E. Wiechert.

Wratten and Wainwright, Croydon. Prospekt über Lichtfilter mit zahlreichen Spektrophotogrammen.

Sellès Hermanos, Kobe (Japan). Prospekte über „Sun"-Apparate und Papier (selbsttonend) usw.

A. Hilger, London. Prospekte über Stufengitter, Parallelplatten, Etalons, Spektrometer u. a.

H. Heele, Berlin O. Preisverzeichnis über Photometer, Spektralapparate, Spektralphotometer, Kolorimeter, Polarisationsapparate, Ablese-Fernrohre, Kathetometer u. a.

A. Wehrsen, Berlin SO. Prospekt über die Starkstrom-Influenzmaschine „Mercedes".

O. Spitzer, Berlin W. Katalog über Cameras und Zubehör.

W. Talbot, Berlin SW. Verzeichnis von Neuheiten.

Photochemie, G. m. b. H., Berlin N. Wettbewerbsbedingungen über Radium-Papiere.

Ed. Liesegang, Düsseldorf. Bericht über kinematographische Apparate.

Leppin und Masche, Berlin SO. Bericht über Demonstrationsmittel für Farbenlehre; über neue stark phosphoreszierende Präparate usw.

F. Hrdličzka, Wien XVI/2. Preisverzeichnis über Rembrandt-Papiere und Verwandtes.

C. F. Kindermann & Co., Berlin SW. Nachtragsliste über Dunkelkammer-Utensilien usw.

Emil Busch A.-G., Rathenow. Katalog III über Photographische Objektive und Handkameras mit zahlreichen photographischen Reproduktionen.

A. Hertzka, Dresden-A. Preisverzeichnis über Trockenplatten und photochemische Präparate.

Neue Zeitschriften.

La Photographie des Couleurs. Direction: Charles Mendel; Redaction: H. Quentin. Paris, Bureaux de la Photo-Revue. 6 fr.

Preisverteilung
auf der Internationalen Photographischen Ausstellung Dresden 1909.

In der Abteilung „Wissenschaftliche Photographie“ sind (laut Satzungen) nur Ehrenpreise verliehen worden, und zwar an:

Schmorl, Geh. Medizinalrat Prof. Dr., Dresden.
Dimmer, Prof. Dr., Graz.
Harvard College Observatory, Cambridge.
Lowell, P., Flagstaff (U. S. A.).
Solar Physics Observatory, London.
Wolf, Prof. Dr. M., Heidelberg.
Hale, G., Pasadena.
Scherl, August, G. m. b. H., Berlin.
Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe.
Krone, Hofrat Prof., Laubegast.
K. u. K. Militärgeographisches Institut, Wien.
Königl. Meßbildanstalt, Berlin.
Maul, Ingenieur, Dresden.
Crantz, Prof. (Königl. Militärtechnische Akademie), Charlottenburg.
Neesen, Prof. Dr. Geheimrat, Berlin.
Socièta Fotografica Italiana, Florenz.
Wood, R. W., Baltimore.
Ostermaier, J., Blasewitz.
Mattingley, Melbourne.
v. Lendenfeld, Prof. Dr., Prag.
Fritzsch, Geh. Medizinalrat Prof. Dr., Berlin.
Ministerium des Innern, St. Petersburg
Prefecture de Police de Paris, Direktor Prof. Alphonse Bertillon, Paris.
Service photographique de la Sûreté génerale au Ministère de l'Interieure, Paris.
K. K. Polizeidirektion, Wien.
Königl. Polizeipräsidium, Berlin.
Königl. Polizeidirektion, Dresden.
Polizeibehörde der Freien und Hansastadt Hamburg.
Angström, Prof. Dr., Stockholm.
Feddersen, Dr., Leipzig.
Hartley, Prof. Dr., Dublin.
Töpler, Prof. Dr., Dresden.
Wiener, Prof. Dr. O., Leipzig.
Worthington, Prof. A. M., London.
Röntgeninstitut des Eppendorfer Krankenhauses, Eppendorf-Hamburg.
Hildebrand, Prof. Dr., Marburg.
Scheimpflug, Th., Hauptmann a. D., Wien.

Preisrichter für diese Abteilung waren die Herren Prof. E. Doležal (Wien), Dr. E. Goldberg (Leipzig), Prof. R. Namias (Mailand), Prof.

Dr. R. Luther (Dresden), Prof. Dr. K. Schaum (Leipzig), Prof. Dr. A. Reiss (Lausanne), Prof. Dr. B. Wandolleck (Dresden) und Redakteur K. W. Wolf-Czapek (Berlin). Die genannten Herren bzw. mit ihnen in Verbindung stehende Verlagsanstalten (Union, W. Knapp, G. Schmidt, J. A. Barth, Apollo) schieden von der Bewertung aus.

Preisausschreiben.

Die Treptow-Sternwarte setzt drei Preise aus für die besten vom Ballon aus gewonnenen Sternschnuppen-Aufnahmen des Leoniden-Schwarmes im November 1909. Näheres durch Herrn Direktor Dr. F. S. Archenhold, Treptow b. Berlin, Sternwarte.

An unsere Leser.

In den letzten Monaten hat der Eingang an Originalabhandlungen für die „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie" in ganz außerordentlichem Maße zugenommen. So erfreulich einerseits die sich hierin kundgebende starke Entwicklung des Interesses an der wissenschaftlich-photographischen Forschung sowie an unserer Zeitschrift ist, so schwierig liegen andererseits die Verhältnisse für Verlag und Redaktion. Eine beträchtliche Umfangsvergrößerung des Jahrganges ist aus finanziellen Gründen nicht möglich, auch Ergänzungshefte sind bei den Abonnenten wenig beliebt. Ein Beharren bei dem gegenwärtigen Modus würde aber die Interessen unserer Mitarbeiter aufs schwerste schädigen, da bei der großen Fülle des eingegangenen Materials einzelne Arbeiten viele Monate lang bis zur Publikation liegen müßten. Wir haben daher zu dem Hilfsmittel gegriffen, die Zeitschrift wie früher in zwanglosen Bänden an Stelle von Jahrgängen erscheinen zu lassen, und so wird Band VIII, Heft 1 schon in diesem Monat ausgegeben werden und die folgenden Hefte werden schneller als monatsweise nachfolgen.

Leipzig, Anfang Dezember 1909.

Hochachtungsvoll

Redaktion und Verlagsbuchhandlung.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.